UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
Marburg/Lahn

JOACHIM STAUFF
Frankfurt/Main

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 174 | Januar 1961 | Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

Aus der Bergbau-Forschung GmbH, Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins, Essen

Jüttner, B. und *Th. Nemetschek*, Zur Morphologie elektrolytisch erzeugter Aluminiumoxydschichten (mit 4 Abbildungen in 6 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 1

Aus dem Physikalischen Institut, Abt. Kern- und Molekülphysik, und dem Physikalisch-chemischen Institut, Abt. Kolloidchemie, der Universität Leipzig

Ebert, G. (Frankfurt/M.) und *G. Langhammer*, Das dielektrische Verhalten an γ-Aluminiumoxyd sorbierter Wassermolekeln (mit 25 Abbildungen in 28 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen) 5

Aus der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Göttingen

Stöber, W. und *M. Arnold*, Anomalien bei der Ablösung von Kieselsäure von der Oberfläche feinkörniger Siliziumdioxydpulver (mit 11 Abbildungen) 20

From the Department of Chemistry, University of Exeter (England)

Gregg, S. J. and *M. I. Pope*, The Effect of the Ionic Environment during Precipitation on the Structure of Hydrous Titanium Dioxide (with 5 figures in 8 details and 1 table) 27

From the Faculty of Science, University of Alexandria, Department of Chemistry, Alexandria, Egypt (U.A.R.)

Sadek, Hussein and *Z. F. Saleeb*, Conductance of Acidified Stannic Acid Solutions (with 3 figures and 6 tables) 32

From the Department of Chemistry, St. John's College, Agra (India)

Srivastava, S. N., The Adsorbed Film Theory and Solid Stabilized Emulsions (with 1 table) . . 36

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 84 Abbildungen in 102 Einzeldarstellungen und 20 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Aus dem Agrikulturchemischen und Bodenkundlichen Universitätsinstitut Göttingen

Ziechmann, W. und *R. Kickuth,* Die Struktur der Huminsäuren. (Zur Theorie der Huminstoffe) (mit 1 Abbildung und 1 Tabelle) 38

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut in Darmstadt

Hellwege, K. H., W. Knappe und *G. Müh,* Membranen aus Graphitoxyd für osmotische Messungen (mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle) 46

Aus dem Chemischen Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Abt. Glycide und Biochemie Bratislava (ČSR)

Kohn, Rudolf, Die Verteilung und Aggregation der Ellipsoide im Raume (I). Einfachere Konfigurationen dreiachsiger Ellipsoide bei dichter Packung (mit 11 Abbildungen in 19 Einzeldarstellungen) 50

Aus dem Chemischen Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Abteilung Glycide und Biochemie, Bratislava (ČSR)

Kohn, Rudolf, Die Verteilung und Aggregation der Ellipsoide im Raume (II). Typische, kompliziertere Konfigurationen von Rotationsellipsoiden in sogenannten lockeren Strukturen (mit 10 Abbildungen in 12 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen) 59

Aus dem Lithoponelaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Weber, Hans H., Über das optische Verhalten von kugeligen, isotropen Teilchen in verschiedenen Medien (mit 7 Abbildungen und 3 Tabellen) 66

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Meß- und Prüflaboratorium der Anwendungstechnischen Abteilung der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Thurn, H., Veränderung von Polyäthylen-„Einkristallen" mit der Zeit 73

From the College of Chemistry and Physics, Pennsylvania State University (U. S. A.)

Gupta, R. P., Nuclear Magnetic Resonance Investigation on Isotactic, Atactic and Deuterated Isotactic Polypropylene (with 2 figures) 73

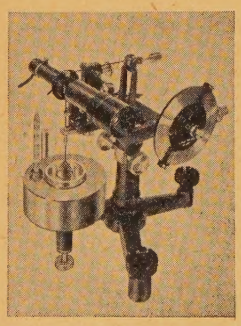
From the College of Chemistry and Physics, Pennsylvania State University (U. S. A.)

Gupta, R. P., Proton Magnetic Resonance of Neutron Irratiated Polypropylene (with 2 figures) 74

Buchbesprechungen 75

Zur Besprechung eingegangene Bücher 81

Referate 82



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte de Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Dringend gesucht:

Kolloid-Zeitschrift

Band 134, Heft 2 und 3

Band 135, Heft 1.

Angebote erbeten

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG
Darmstadt · Holzhofallee 35

RHEOLOGICA ACTA

ERGÄNZUNGSHEFTE ZUR KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Herausgegeben von **W. Fritz**-Braunschweig, **H. Jung**-Stuttgart, **H. Kroepelin**-Braunschweig, **W. Meskat**-Leverkusen, **F. H. Müller**-Marburg, **H. H. Pfeiffer**-Bremen, **M. Pfender**-Berlin, **H. Schlichting**-Braunschweig/Göttingen und **F. Schultz-Grunow**-Aachen

Im Frühjahr 1961 erscheint: **Band 1, Heft 4—6, rd. 400 Seiten mit 323 Abb., 2 Schemata und 30 Tabellen. Preis DM 80,—**

Mitglieder der deutschen rheologischen Gesellschaften und Bezieher der Kolloid-Zeitschrift erhalten 20% Nachlaß

Dieses Schlußheft des Bandes 1 der Zeitschrift enthält den **zweiten Teil der Verhandlungen des 3. Internationalen Rheologen-Kongresses zu Bad Oeynhausen, Herbst 1958**

INHALT:

Vorwort

F. H. Müller (Marburg), Rheologie und Physik

J. G. Oldroyd (Swansea), The hydrodynamics of materials whose rheological properties are complicated

F. Schwarzl (Delft), Einige Betrachtungen zum gegenwärtigen Stand der makroskopischen Theorien des rheologischen Verhaltens

J. Glucklich (Haifa), Static fatigue in concrete

F. Rehbinder (Moskau), Strukturbildung in dispersen und hochmolekularen Systemen, Strukturtypen und ihre rheologischen Eigenschaften

W. Philippoff (Pittsburgh), Stress-optical analysis of fluid

M. Matschinski (St. Michel-sur-Orge), Drei Hauptmethoden zur mathematischen Darstellung der Nachwirkungserscheinungen

H. Giesekus (Leverkusen), Der Spannungstensor des viskoelastischen Körpers

H. Giesekus (Leverkusen), Einige Bemerkungen zum Fließverhalten elastoviskoser Flüssigkeiten in stationären Schichtströmungen

I. H. Stockel (Providence, R. I.), Some aspects of the one-dimensioned fluidized flow of divided solids

R. Bland (Manchester), On the foundations of one-dimensional linear visco-elasticity

E. H. Lee (Providence, R. I.), Stress analysis for linear visco-elastic materials

B. Albrecht and. **A. M. Freudenthal** (New York), On relaxation spectra in hard polymers

F. Krum u. **F. H. Müller** (Marburg), Relaxation bei strukturähnlichen Hochpolymeren

G. W. Winogradow et al. (Moskau), Elastische Strukturfestigkeit in plastisch-dispersen Systemen

W. Pawlow et al. (Moskau), Viskose Eigenschaften von plastisch-dispersen Systemen

K. Gamski et al. (Liège), Abaissement différé de la limite d'élasticité des aciers après une déformation sous une tension atteignant cette limite

W. Holzmüller (Leipzig), Reversibles und irreversibles Fließen von Hochmolekularen

F. H. Müller et al. (Marburg), Wärmeeffekte bei Deformationsuntersuchungen an Kautschuk

J. Litwiniszyn (Krakow), Mechanik und Sedimentation rolliger Medien von inhomogener Dichte

D. Narayanamurti et al. (Dehra Dun) Rheology of adhesives, part VI and VII

S. Peter (Hannover), Über die Bestimmung der Viskosität aus gebremsten elastischen Verformungsprozessen

K. Hottinger (Darmstadt), Neue Wege zur Messung mechanischer Größen in der Rheologie

A. Fincke et al. (Düsseldorf), Zur Bestimmung der Fließgrenze grobdisperser Systeme

W. Weber et al. (Braunschweig), Versuchsapparatur zur Messung der Viskosität von Glasschmelzen

R. McKennel et al. (Manchester), Cone-plate viscometer for operation up to 200° C

W. Hoffmann (Leverkusen), Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Hystereseschleife fadenförmigen textilen Materials und deren Auswertung

G. Kemmnitz et al. (Köln), Bemerkungen über die Auswertung von Dämpfungsschleifen II

F. Patat et al. (München), Die Kennzeichnung der Gelbildung bei PVC-Pasten durch Viskositätsmessung

V. Fidleris et al. (Nottingham), The physical interaction of spherical particles in suspensions

E. S. Rajagopal (Bangalore), The viscosity of polydisperse emulsions

S. K. Mukhopadhyay et al. (Leverkusen), Das Fließverhalten von Perbunalatices

J. Homayr (Graz), Plastometrie heterogen aufgebauter Stoffgemische

A. A. Baudran (Paris), Plasticité et élasticité des pâtes argileuses

R. Reid (Manningtree), The creep properties of a rigid vinyl chloride–vinylidene chloride copolymer

H. Oberst et al. (Frankfurt a. M.), Über das mechanische Kurz- und Langzeitverhalten kristalliner Polyolefine

A. Trapeznikoff (Moskau), Deformationsbeständige, elastische und Relaxations-Eigenschaften der flüssig-plastischen kolloiden Systeme

K. W. Michailow et al. (Moskau), Rheologische Eigenschaften von Bitumina in Abhängigkeit von der Temperatur und von den Zusätzen an aktivem Füllstoff und Weichmachern

D. Madoc-Jones et al. (Pontypool), The effect of extension on the structure of filaments of 6.6. nylon

H. Buhmann (Frankfurt a. M.), Vergleich der Wärmebilanz bei der diskontinuierlichen und der kontinuierlichen Herstellung von Kohleelektroden

R. Rautenbach (Aachen), Das Fließverhalten dispers-plastischer Massen im Walzspalt

R. Fåhraeus (Upsala), Die intravaskuläre Erythrozytenaggregation und ihre Einwirkung

A. L. Copley and **J. W. Scott Blair** (London), Additional note to a previous paper

R. Buvet (Paris), Classification théorique des propriétés rhéologiques des corps réels

M. Képés (Antony/Seine), Un classement des propriétés rhéologiques des corps

H. Leaderman et al. (Delft), Proposed nomenclature for linear viscoelastic behavior

F. Winkler (Teltow-Seehof), Systematik der dynamischen Prüfverfahren hochpolymerer Festkörper

sowie sämtliche Diskussionen zu den einzelnen Vorträgen

Autorenregister zu Band 1

Sachregister zu Band 1

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 174 Januar 1961 Heft 1

Aus der Bergbau-Forschung GmbH, Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins, Essen

Zur Morphologie elektrolytisch erzeugter Aluminiumoxydschichten

Von B. Jüttner und Th. Nemetschek

Mit 4 Abbildungen in 6 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 3. Juni 1960)

Bei der anodischen Oxydation von Aluminium, die bereits auf Beobachtungen von *Buff* aus dem Jahre 1857 (1) zurückgeht, bilden sich in geeigneten Elektrolyten Überzüge aus mikrokristallinem γ-Al_2O_3. Diese Schichten haften sehr fest auf der Metallunterlage und haben, wie schon *Buff* (1) erkannte, eine stromsperrende Wirkung (Ventilwirkung). Ferner sind diese Schichten sehr hart und korrosionsbeständig. Auf Grund dieser Eigenschaften hat man in der Industrie unter anderem die sogenannten Eloxalverfahren entwickelt (2, 3, 4, 5).

Für den Aufbau dieser Oxydschichten wurde schon vor längerer Zeit mit Hilfe lichtmikroskopischer, färberischer und elektronenmikroskopischer Untersuchungen (6, 7, 8, 9, 10) gefunden, daß sie aus einer metallnahen, 0,02–0,04 μ dicken, durchgehenden Grundschicht und einer überlagerten, porösen Hauptschicht bestehen. Porengröße sowie Schichtdicke hängen von der „Formierungs"-Spannung und von der Wahl des Elektrolyten ab. *Keller*, *Hunter* und *Robinson* (11) haben schließlich an Hand elektronenmikroskopischer Befunde ein idealisiertes Modell für den Aufbau solcher Oxydschichten entworfen.

Mit Hilfe einer neuen Ablösemethode ist es uns gelungen, Oxydüberzüge so von ihrer Unterlage abzutrennen, daß hierdurch bei der elektronenmikroskopischen Betrachtung der im Abdruck wiedergegebenen Unterseite ein Einblick in das „Schichtinnere" möglich wurde. Die erzielten Ergebnisse sowie die Anwendung eines neuen Verfahrens zur Darstellung solcher Deckschichten erscheinen geeignet, bestehende Vorstellungen über Wachstum und Aufbau elektrolytisch erzeugter Aluminiumoxydschichten zu ergänzen.

Experimenteller Teil

Die anodische Oxydation wurde unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen ausgeführt. Als Elektroden dienten 20 mm breite und 1,5 mm dicke, mit Benzol, entfettete Aluminiumbleche. Bei einem Elektrodenabstand von 110 mm betrug die Eintauchtiefe 80 mm.

Die Isolierung der Schichten erfolgte auf elektrolytischem Wege. Hierzu wurden bereits oxydierte Anoden aus den Versuchen Ia und IIa wieder als Anoden in verdünnter Schwefelsäure eingesetzt und an 10 $V_=$ angeschlossen. Die Stromstärke stieg innerhalb 5 min von 0,007 A auf 0,04 A und war nach 24 h unverändert. Gleichzeitig kam es auf beiden Seiten der Anode zum Ablösen der Schichten, die zuletzt als völlig zusammenhängende Häute am oberen Rand des Aluminiums festhingen. Auf diese Weise gelang es, im Unterschied zur $HgCl_2$-Methode (12) auch dickere Schichten ($\sim$ 60 μ) ungestört zu isolieren und hiervon Abdrucke vor allem von deren Rückseite elektronenmikroskopisch zu untersuchen.

Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung wurden die abgeblätterten Oxydhäute in destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und im Hochvakuum mit Kohlenstoff und Platin aus einem Lichtbogen bedampft (13). Die Oxydschicht wurde dann in verdünnter Flußsäure gelöst und die abschwimmenden Abdruckhäutchen auf Objektträgerblenden übertragen. Außerdem wurden auch Bruchstücke solcher Häute unter Alkohol zerkleinert und im Durchstrahlungsbild direkt betrachtet. Die Untersuchungen wurden mit einem Elmiskop I durchgeführt.

In Abb. 1a und b sind die Flächenabdrucke von der Ober- und Unterseite einer abgeblätterten Aluminiumoxydhaut nach dem Mellithsäureverfahren wiedergegeben. In Abb. 1a ist ähnlich wie in Abb. 3b der wabenartige Aufbau der Oberseite dieser Schicht gut zu erkennen. Die Porengröße schwankt zwischen 700 und 1000 Å bei einer Stegbreite von 4–500 Å. Das elektronenmikroskopische Bild von der Unterseite dieser Schicht (Grundschicht), das uns hiermit erstmals gelungen ist, zeigt auf Abb. 1b engere Poren und breitere Stege als die Oberseite der Oxydschicht. Da die Poren in Abb. 1 massendickere, nach der Aluminiumunterlage hin gebogene Ränder zeigen, nehmen wir

an, daß die Abblätterung dieser Aluminiumoxydschicht entlang der auf Abb. 4 eingezeichneten Trennebene verlaufen ist: In dieser Ebene ragt noch nicht oxydiertes Aluminium zapfenartig in die Oxydschicht hinein, wodurch beim Abblättern ein überstehender Wulst in Höhe der durch die Ablösung von der Aluminiumunterlage aufgebrochenen Poren zustande kommt. Die Kalottenböden bleiben hierbei so gut wie immer als Bestandteil der Grundschicht am Aluminium haften. – In Abb. 2 ist die Unterseite einer nach dem Oxalsäureverfahren hergestellten Oxydschicht zu sehen, die sich von Abb. 1b vor allem durch kreisförmige Flecke unterscheidet. In diesen Bereichen sind die Poren viel spärlicher und oftmals auch die Böden der Kalotten abgebildet, was vermuten läßt, daß die Oxydkalotten hier nicht so tief in das Aluminium vorgedrungen waren wie in der Umgebung. Diese Erscheinung konnten wir nur an in Oxalsäure anodisch oxydiertem Aluminium beobachten, sehen darin aber kein sicheres Unterscheidungsmerkmal gegenüber den nach dem Mellithsäureverfahren erhaltenen Oxydschichten. Es wäre allerdings denkbar, daß ein regelmäßiges Auftreten solcher „Störstellen", in denen die Oxydschicht dünner ist, die Beschaffenheit einer Eloxalschicht unter Umständen nachteilig beeinflussen kann.

a)

b)

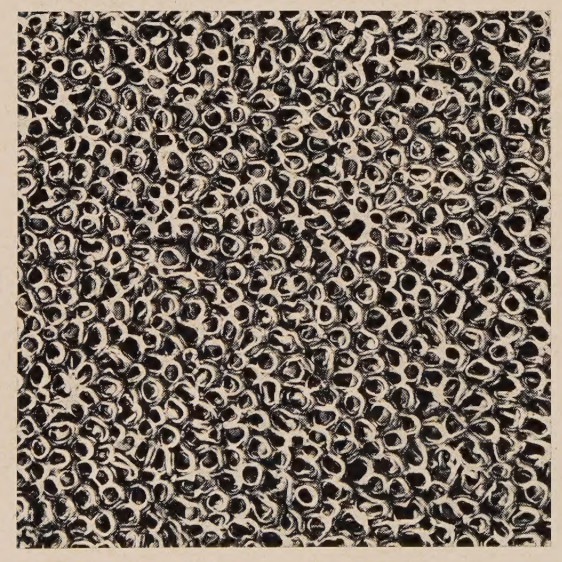


Abb. 1. Kohlenstoff/Platin-Abdruck in a) von der Oberseite und in b) von der Unterseite einer abgeblätterten Aluminiumoxydschicht (Mellithsäureverfahren). – In a) wabenartiger Aufbau mit Poren von 700–1000 Å Durchmesser und einer Stegbreite von 400–500 Å. In b) „aufgeschnittene" Kalotten mit 600–700 Å großen Öffnungen. Die Kalottenböden sind auf der Aluminiumunterlage haften geblieben. El.-Bilder: 639/60 und 643/60 – el.-opt.: 8000:1 – Endvergrößerung: 24000:1 fotograf. Negativ

Werden mechanisch zerkleinerte Zellfragmente direkt im Elektronenmikroskop betrachtet, so erkennt man, wie in Abb. 3a wiedergegeben, parallel aneinandergereihte, längliche Einheiten, die charakteristische Vorwölbungen quer zur Längsachse besitzen. Wir nehmen an, daß es sich hierbei um Reste durchschlagener Kalottenböden handelt, die die Wachstumsrichtung solcher Schichten gut veranschaulichen (s. Pfeil). Diese Deutung ist in Übereinstimmung mit der Auffassung vieler Autoren (14), wonach eine primär entstandene, durchgehende glatte Oxydschicht (Grundschicht) an vielen Stellen punktförmig durchschlagen wird und von den Fußpunkten der so entstandenen Poren Oxydkalotten in das Metall einwachsen (Abb. 4). Laut *Baumann* (7) soll beim Durchschlagen der Kalotten das Material infolge der hohen Energiedichte verdampft werden. Nach Erreichen einer bestimmten Eindringtiefe wird der Kalottenboden, also die neue Grundschicht, durchschlagen, wobei Kalottenfragmente in der Form der in Abb. 3a ersichtlichen Vorwölbungen übrig bleiben. Von der neuen Durchschlagspore dringt wieder eine Oxydkalotte in das Metall vor usw. Das Einwachsen dieser Oxydkalotten soll allerdings in Zick-Zack-Sprüngen über sehr kurze Durchschlagsstrecken erfolgen (7). Die nachrückenden Elektrolyte führen aber auf Grund des Rücklösevermögens zu einer Begradigung der Zellwände, so daß schließlich Anordnungen von der in Abb. 3a wiedergegebenen Art zurückbleiben.

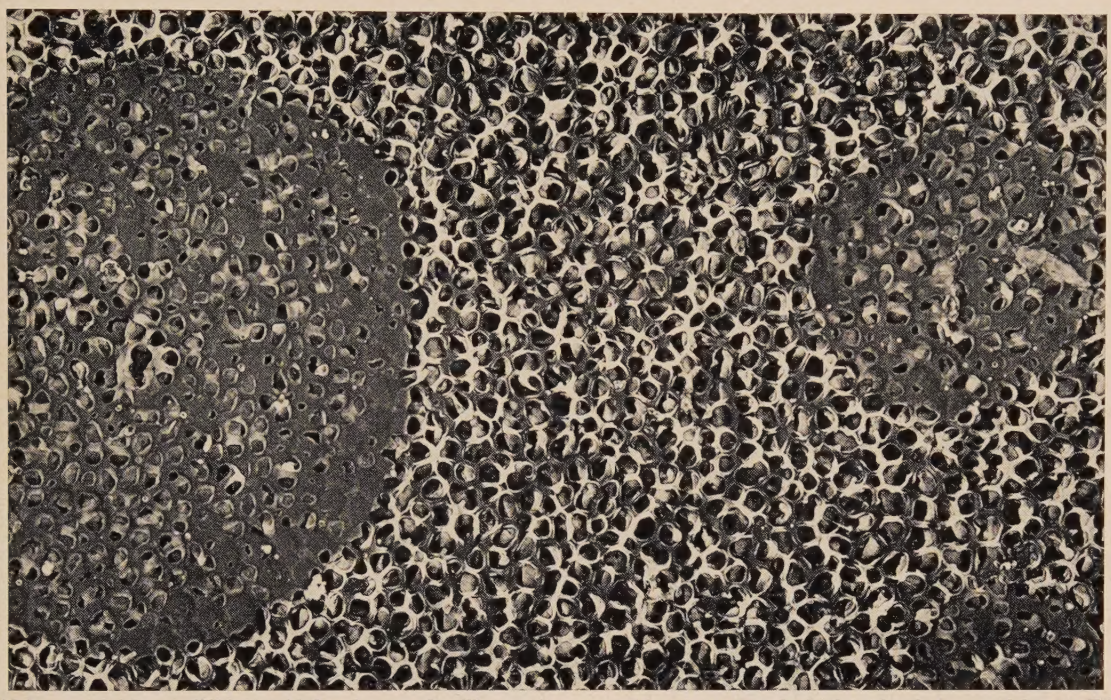
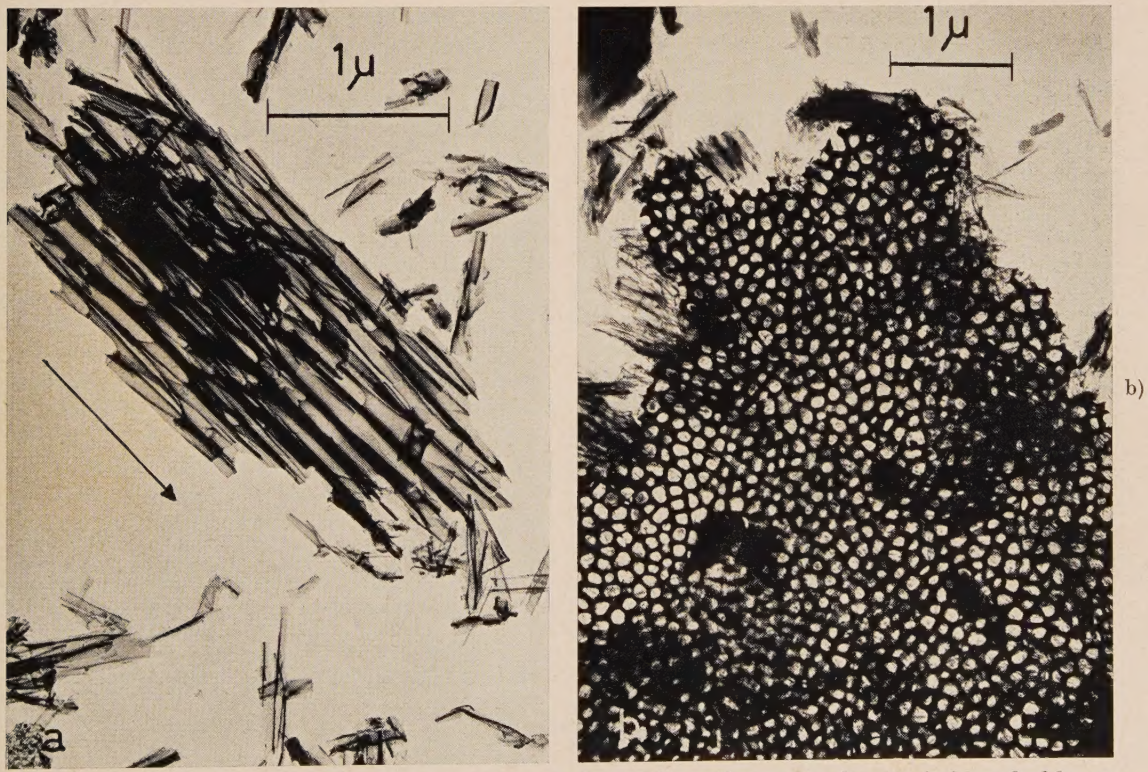


Abb. 2. Kohlenstoff/Platin Abdruck von der Unterseite einer Aluminiumoxydschicht (Oxalsäureverfahren). Die Aufnahme entspricht der Abb. 1b bis auf die kreisförmigen Bereiche, welche oft auch noch geschlossene Kalotten erkennen lassen und somit den Abdruck der Grundschicht darstellen. – El.-Bild: 693/60 – el.-opt.: 8000:1 – Endvergrößerung: 24000:1 fotograf. Negativ



a) b)

Abb. 3. Mechanisch zerkleinerte Aluminiumoxydschichten. In a) Zellwandfragmente, die eine Aufeinanderfolge von durchschlagenen Kalotten erkennen lassen. Der Pfeil gibt die Wachstumsrichtung senkrecht zur Aluminiumunterlage an. – In b) Fragment einer Al_2O_3-Schicht in Aufsicht (Oxalsäureverfahren). Wabenartiger Aufbau. Mittlerer Porendurchmesser 1100 Å bei einer Stegbreite von 300–400 Å. – El.-Bilder: 803/60 und 586/60 – el.-opt.: 8000:1

Die Dickenzunahme der Schichten kommt also durch ein appositionelles Wachsen von Kalotten zustande. Dafür spricht auch die lichtoptische Beobachtung am Querschnitt einer solchen Schicht von parallel zur Aluminiumunterlage geschichteten Bändern. Diese Streifung dürfte unseres Erachtens auf einer mehr oder weniger regelmäßigen Anordnung von durchschlagenen Kalottenböden beruhen (s. Abb. 4).

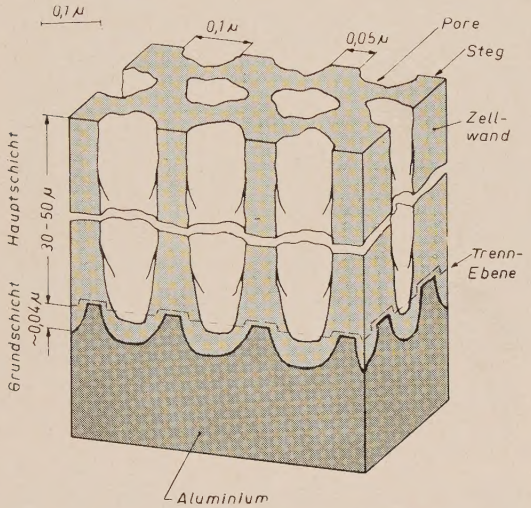


Abb. 4. Unter Anlehnung an das Modell von *Keller*, *Hunter* und *Robinson* (11) wiedergegebener Aufbau einer Eloxalschicht. Die Fragmente durchschlagener Kalottenböden sind nur angedeutet

Das in Abb. 3a wiedergegebene Fragment wurde nach dem Oxalsäureverfahren erhalten und besitzt einen mittleren Porendurchmesser von 1100 Å. Die Stegbreite beträgt 300–400 Å. Nach diesem Verfahren dargestellte Schichten besitzen also größere Poren und dünnere Zellwände als die Deckschichten nach dem Mellithsäureverfahren. Wahrscheinlich hängt auch der rasche Stromabfall bei Verwendung von Mellithsäure als Elektrolyt von der Feinporigkeit der sich ausbildenden Oxydschichten ab. Infolgedessen tritt bei der Elektrolyse in Mellithsäure selbst bei Verwendung hoher Konzentrationen kaum ein Temperaturanstieg ein, während bereits bei Verwendung einer 10-%igen Oxalsäurelösung mit starker Erwärmung des Elektrolyten zu rechnen ist (s. Tab. 1, Versuch IIb).

Thermisches Verhalten

Bei 900–1000° C getemperte Schichten waren nur schlecht in verdünnter Flußsäure löslich und führten im Unterschied zu den Ausgangsobjekten in der Elektronenbeugung zu scharfen Interferenzen des γ-Al_2O_3. Diese Sammelkristallisation (15) blieb aber ohne Einfluß auf den Aufbau der Schichten. Allein die Stege wurden etwas schmaler und umschlossen entsprechend größere Poren. Schon in älterer Literatur findet man den Hinweis, daß solche Überzüge bis zum Schmelzpunkt des Aluminiums (659° C) erhitzt werden können, ohne daß sie sich in ihrer Beschaffenheit verändern.

Eine bei 1100° C geglühte Eloxalschicht zeigte das Beugungsbild von α-Al_2O_3. Diese Umkristallisation hatte zur Folge, daß Zellwände unförmig und dick wurden und nur selten Fragmente mit einem wabenartigen Aufbau anzutreffen waren. Durch das Glühen zerfielen die schneeweiß gewordenen Schichten in Streifen und rollten sich zusammen. *Baumann* (7) sah in der Krümmung der Schichten nach starkem Glühen einen Hinweis dafür, daß die Oberflächen einen höheren Hydroxydgehalt aufweisen als die dem Aluminium zugewandten Flächen.

Es ist bekannt, daß feindisperses γ-Al_2O_3 erst bei 1000° C die letzten Spuren H_2O abgibt und gleichzeitig in α-Al_2O_3 übergeht (16).

Tabelle 1

Vers.	Elektrolyt	Badspannung	Stromstärke i. Amp. Anfang	n. 5 min	n. 24 h	Badtemperatur C°	Expositionszeit i. Std.	Anodengewicht vorher	nachher	Gewichtsdifferenz
Ia	6 g Melliths. in 500 ccm H_2O	40 V =	0,9	0,03	0,002	20	24	8,4070 g	8,4248 g	+ 0,0178 g
Ib	100 g Melliths. in 500 ccm H_2O	40 V =	2,1	0,08	0,0009	30	24	7,4801 g	7,5234 g	+ 0,0433 g
IIa	6 g Oxalsäure in 500 ccm H_2O	40 V =	1,2	0,6	0,03	45	24	8,2133 g	8,2220 g	+ 0,0087 g
IIb	50 g Oxalsäure in 500 ccm H_2O	40 V =	1,8	2,6	Versuch mußte abgebrochen werden, da das Wasser anfing zu kochen					
III	50 g H_2SO_4 (1,84) in 500 ccm H_2O	10 V =	0,1	0,13	0,08	40	24	8,1870 g	8,1710 g	— 0,0160 g

Fräulein *M. Widuch* und Herrn *W. Müske* danken wir für ihre Mitarbeit.

Anmerkung bei der Korrektur: Nach Drucklegung erhielten wir Kenntnis über ein Verfahren zur anodischen Oxydation von Aluminium (*P. H. Taylor*, U. S. Patent 2918416), das die Anwendung von Mellithsäurezusätzen zu den sonst üblichen Elektrolytlösungen vorsieht.

Zusammenfassung

Bei der Elektrolyse in Mellithsäure bilden sich auf den Aluminiumanoden Deckschichten aus mikrokristallinem γ-Al_2O_3, die sich durch engere Poren und dickere Zellwände von den herkömmlichen Eloxalschichten unterscheiden.

Bis auf 1000° C geglühte Oxydschichten bleiben in ihrem Aufbau unverändert.

Bei 1100° C geglühte Schichten zeigen in der Elektronenbeugung die Interferenzen des α-Al_2O_3 und lassen Veränderungen im Aufbau erkennen.

Ein von anderer Seite entworfenes Modell über den Aufbau solcher Aluminiumoxydschichten wurde an Hand elektronenmikroskopischer Befunde ergänzt.

Schrifttum

1) *Buff, H.*, Ann. Chem. Pharm. **102**, 265 (1857).
2) *Fischer, H.*, Z. Metallkunde **27**, 25 (1935).
3) *Gmelins* Handbuch d. anorg. Chem., Syst. 35, S. 314 u. 452–465 (Berlin 1934/35).
4) *Hübner, W. W. G.*, Ciba-Rundsch. **99**, 3638 (1951).
5) *Lattey, R.*, Aluminium **34**, 382 (1958).
6) *Setoh, S.* u. *A. Miyata*: Rep. Inst. Phys. Chem. Res. [Tokyo], **5**, 727 (1926).
7) *Baumann, W.*, Z. Phys. **111**, 708 (1938).
8) *Huber, K.*, J. Coll. Sci. **3**, 197 (1948).
9) *Gaugler, A.*, Diss. T. H. (Bern 1949).
10) *Skulikidis, Th., S. Karalis* u. *P. Mentojiannis*: Kolloid-Z. **149**, 6 (1956).
11) *Keller, F., M. S. Hunter* u. *D. L. Robinson*, J. Electrochem. Soc. **100**, 411 (1953).
12) *Evans, U. R.*, Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen, S. 55 (Berlin 1939); *Haß, G.* u. *H. Kehler*, Kolloid-Z. **95**, 26 (1941).
13) *Bradley, D. E.*, Brit. J. Appl. Phys. **5**, 65 (1954); Naturwiss. **43**, 126 (1956); Nature **181**, 875 (1958).
14) l. c. 6, 7, 8, 9 u. 11; vgl. a. *Th. Skulikidis, G. Paraskevopoulos* und *D. Argyriou*, Kolloid-Z. **168**, 154 (1960).
15) *Haß, G.* u. *H. Kehler*, Kolloid-Z. **97**, 27 (1941).
16) *Kordes, E.*, Z. Kristallogr. **91**, 193 (1935).

Aus dem Physikalischen Institut, Abt. Kern- und Molekülphysik, und dem Physikalisch-chemischen Institut, Abt. Kolloidchemie, der Universität Leipzig

Das dielektrische Verhalten an γ-Aluminiumoxyd sorbierter Wassermolekeln*)

*Von G. Ebert (Frankfurt/M.)***) und G. Langhammer*

Mit 25 Abbildungen in 28 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 8. Mai 1960)

Die Grundlagen der Sorption sind ebenso wie die Wirkungsweise von Katalysatoren trotz zahlreicher Arbeiten hierüber noch relativ wenig erforscht. Es ist u. a. bekannt, daß neben den geometrischen Faktoren, wie spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Porenstruktur und dem Gitterbau, die physikalisch-chemische Beschaffenheit der Oberfläche von wesentlicher Bedeutung ist. Insbesondere spielt die Vorbeladung mit anderen Substanzen, vor allem mit Wasser, eine entscheidende Rolle. Wir denken hierbei sowohl an die grundlegende Beeinflussung der katalytischen Wirkung des γ-Aluminiumoxyds (1) als auch an den Einfluß des Wassers auf chromatographische Trennverfahren (2, 3, 4). Es erschien uns daher wichtig, einiges über die Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und den Sorptivmolekeln[1]) sowie zwischen den Sorptivmolekeln selbst zu erfahren. Art und Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte beeinflussen die Beweglichkeit der Molekeln und damit bei Dipolmolekeln deren dielektrisches Verhalten[2]).

Mecke und *Schill* (13) haben u. a. auf die Möglichkeit der Untersuchung von Sorptionserscheinungen durch Immersions-DK-Messungen hingewiesen. Arbeiten hierüber sind u. a. von *Ebert* und *Langhammer* (14) sowie von *Oehme* (15) durchgeführt worden. Wir sind aus zwei Gründen von den Immersions-DK-Messungen zu Messungen an Pulvern übergegangen. Einmal sind allgemein die Verhältnisse bei Einbettung in die als Sorptiv verwendete Substanz komplizierter, da infolge der gegenüber Luft bzw. dem Vakuum erheblich höheren DK der Immersionsflüssigkeit, die zum großen Teil in nicht sorbierter Form zwischen den Festkörperpartikeln vorliegt, die Sorptionseffekte schwieriger zu erfassen und zu deuten sind. Ganz besonders ungünstig wären aus diesen und anderen – insbesondere meßtechnischen Gründen – Immersionsmessungen in Wasser. Da am gleichen System γ-Al_2O_3/H_2O von *H. Winkler* (10, 11, 12) Kernresonanzmessungen durchgeführt wurden, ergab sich die Möglichkeit, die Ergebnisse beider Methoden zu vergleichen. Untersuchungen verschiedener Art sind über die Bindung des Wassers an Aluminiumoxyd vor allem von *de Boer* und Mitarb. (16, 17, 18),

*) Vgl. auch Dissertation *G. Ebert* (Leipzig 1959).

**) Anschrift: Dr. *G. Ebert*, Frankfurt (M.)-Höchst, Paulistraße 23.

[1]) Nach *E. Hückel* (5) und *H. Freundlich* (6) wird die sorbierte Substanz als Sorptiv und das System „Sorbens" + „Sorptiv" als „Sorbat" bezeichnet. Wir schließen uns diesem Gebrauch im Gegensatz zur angelsächsischen Literatur an. „Sorption" umfaßt als Oberbegriff Chemosorption, physikalische Adsorption und Kapillarkondensation.

[2]) Kerninduktionsmessungen sind zur Untersuchung der Beweglichkeit sorbierter Molekeln ebenfalls geeignet, wie *Zimmermann* und Mitarb. (7, 8, 9) sowie *H. Winkler* (10, 11, 12) gezeigt haben.

Glemser und Mitarb. (19) sowie *Kohlschütter* und Mitarb. (20–23) durchgeführt worden.

Es sei darauf hingewiesen, daß der in diesem Zusammengang auftretende Begriff „Chemosorption" zwar anscheinend eindeutig dadurch definiert ist, daß Hauptvalenzbindungen zwischen Sorbens und Sorptiv auftreten. Jedoch sei dahingestellt, ob in manchen Grenzfällen eine strenge Unterscheidung von „Chemosorption" und „physikalischer Adsorption" überhaupt möglich und sinnvoll ist [vgl. (24, 25)]. „Chemosorption" von Wasser dürfte wohl dann vorliegen, wenn die differentiellen Sorptionswärmen wesentlich oberhalb von 20 kcal/Mol liegen (s. u.).

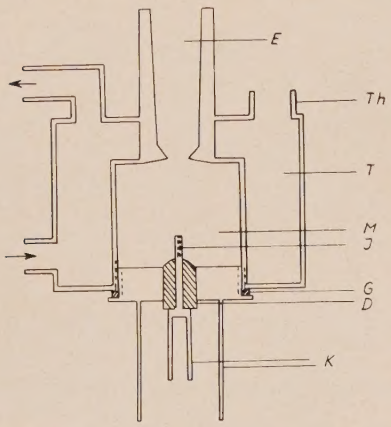


Abb. 1. Meßkondensator (schematisch). *E*: Einfüllstutzen, *Th*: Thermometerstutzen, *T*: Temperiermantel, *M*: Meßraum, *I*: Gewindestift für Innenelektrode, *D*: Keramikdurchführung für Innenelektrode, *G*: Gummidichtung, *K*: Koaxialstecker

Wir haben DK- und DV-Messungen im Temperaturgebiet zwischen + 25° C und − 60° C bei den Frequenzen 0,1 MHz, 1 MHz und 7 MHz an γ-Aluminiumoxyd bei Wasserbeladungen bis zu etwa 100 mg/g unternommen. Bei einer neueren Meßreihe wurde das Temperaturintervall auf − 60° bis + 100° C bei Frequenzen von 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 3, 5, 8, 10 MHz erweitert. Man kann zeigen, daß eine Deutung der beobachteten dielektrischen Phänomene mit Hilfe molekulardynamischer Modellvorstellungen der Sorption, wie sie vor allem von *Frenkel* (26) und von *de Boer* (27) entwickelt worden sind, in Verbindung mit der *Eyring*schen „chemical rate theory" (28) in gewissem Umfange möglich erscheint. Vorläufige Ergebnisse einer bei 1 MHz aufgenommenen Meßreihe sind bereits früher mitgeteilt worden (29). Die jetzt mitgeteilten Ergebnisse zeigen qualitativ das gleiche Bild, die quantitativen Unterschiede beruhen darauf, daß jetzt eine verbesserte Temperiereinrichtung verwendet werden konnte.

Dielektrische Messungen an sorbierten Molekeln wurden in den letzten beiden Jahrzehnten bereits von anderen Autoren, wie z. B. von *Higuti* (30, 31), *Mc Intosh* und Mitarb. (32), *Kurbatov* (33), *Kamiyoshi* (34), *Kurosaki* (35) sowie von *Kämpf* und *Kohlschütter* (22), durchgeführt. Ferner müssen die Arbeiten von *Freymann* und Mitarb. (36) erwähnt werden, die sich zwar über einen ausgedehnten Temperatur- und Frequenzbereich, jedoch nur auf wenige und zudem fast ausschließlich größere Wasserbeladungen ($\geqq 8\%$) erstrecken. Vor allem *Kämpf* und *Kohlschütter* (22) befassen sich damit, das dielektrische Verhalten der sorbierten Molekeln in Zusammenhang mit deren kinetischem Verhalten zu bringen. während die anderen Autoren sich mehr mit Fragen des inneren Feldes und der „wahren", individuellen DK bzw. Polarisation der Komponenten der untersuchten Mehrstoffsysteme und der verschiedenen Schichten des Sorptivs beschäftigen. Derartige Rechnungen führen aber stets nur zu Näherungslösungen (13, 22), wenngleich sie trotzdem von einigem Nutzen sein können. – Endlich aber sind noch die sehr interessanten Untersuchungen von *F. Oehme* (66a, b) über das dielektrische Verhalten von Wasser, sowie Alkoholen sorbiert an *Linde*-Molekularsieben hervorzuheben. Auch hier findet man den Versuch einer molekulardynamischen Interpretation der Meßergebnisse.

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden größtenteils an Aluminiumoxyd, reinst, wasserfrei, der Fa. E. Merck, Darmstadt, durchgeführt. Wie sich aus dem *Debye-Scherrer*-Diagramm[3]) ergibt, handelt es sich dabei um γ-Aluminiumoxyd. Die Korngrößenanteile $< 0{,}063$ mm ⌀ wurden durch Absieben entfernt. Der Gesamtwassergehalt von 3,72% = 38,6 mg Wasser/g Aluminiumoxyd ergab sich aus dem Glühverlust bei 1200° C. Die spezifische Oberfläche ist nach der BET-Methode mit Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ermittelt worden und beträgt 97 m²/g. Die aus dem Desorptionsast der Stickstoffisotherme erhaltene Verteilungskurve der Porenradien (die „Porenstrukturkurve") weist ein relativ breites Maximum mit einem Scheitelwert von $r = 48$ Å (korrigiert nach *Wheeler* (37)] auf. Weiterhin ergibt sich aus der Stickstoffisotherme ein Mikroporenvolumen von 0,222 cm³/g, während es nach *Kubelka* (38) (mit Benzol) 0,193 cm³/g beträgt[4]). Damit die Sorbensoberfläche möglichst weitgehend frei von einer Vorbeladung mit Wasser war, erhitzten wir das Aluminiumoxyd unter Abpumpen mit einer zweistufigen rotierenden Ölpumpe auf 250° C bei ca. 10^{-2} Torr. Auf diese Weise ließen sich 26,1 mg Wasser/g Aluminiumoxyd entfernen, so daß noch 12,5 mg Wasser/g Aluminiumoxyd auf dem Adsorbens verblieben sind. Bei 110° C Trocknungstemperatur und $3 \cdot 10^{-2}$ Torr wurden 10,0 mg H_2O/g Al_2O_3 entfernt.

Zur Unterscheidung des physikalisch adsorbierten Wassers vom chemosorbierten haben wir das nichtaktivierte Aluminiumoxyd mit sehr wasserarmem Pyridin (Wassergehalt: 0,02%, entwässert durch azeotropes Abdestillieren des Wassers mit Benzol) etwa 15 min behandelt. Das eluierte Wasser wurde durch dead-stop Titration mit *Karl-Fischer*-Lösung (39) bestimmt. Nach zweimaliger Behandlung mit Pyridin war sämtliches auf diese Art eluierbare Wasser (= 20,5 mg Wasser/g Aluminiumoxyd) entfernt; 18,6 mg/g blieben auf dem Adsorbens zurück. (Die gleiche Methode ist von

[3]) Für die Aufnahme der *Debye-Scherrer*-Diagramme danken wir Herrn Dipl. phys. *H. Behrens*

[4]) Die Texturuntersuchungen hat Herr Dr. *S. Unger* (Leuna-Werk) ausgeführt. Für sein hilfsbereites Entgegenkommen sei ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt.

G. Wohlleben (40) mit wasserarmem Methanol als Eluens zum Bestimmen des physikalisch adsorbierten Wassers angewendet worden. Bemerkenswerterweise stimmt der so entfernte Wasseranteil mit dem durch Erhitzen auf 110° C desorbierten überein. Da mit Pyridin wenigstens bei kurzzeitiger Einwirkung von etwa 15 bis 20 min nur physikalisch adsorbiertes Wasser entfernt werden dürfte, gilt dasselbe auch für die thermische Behandlung bei 110° C. Allerdings kann nicht der umgekehrte Schluß gezogen werden, nämlich, daß sämtliches nicht-eluiertes oder bei 110° C nichtdesorbiertes Wasser in chemosorbiertem Zustand vorliegt. Dies ergibt sich auch aus den dielektrischen Messungen. Es ist noch zu erwähnen, daß bei Zimmertemperatur und etwa $3 \cdot 10^{-2}$ Torr unter Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff nach 9 h nur 13,0 mg Wasser/g Aluminiumoxyd entfernt waren. Eine monomolekulare Bedeckung wird etwa 24 mg H_2O/g Al_2O_3 erfordern (18). Dies entspricht angenähert der auf dem Aluminiumoxyd zurückgebliebenen Menge von 25,6 mg H_2O/g.

Einige Messungen orientierender Art sind an „Aluminiumoxyd CWD, neutral, Aktivität I" (VEB Chemiewerk Greiz-Dölau) durchgeführt worden. Wie das *Debye-Scherrer*-Diagramm ergibt, handelt es sich nicht um ein γ-Aluminiumoxyd, sondern um einen hydrargillithaltigen Böhmit (γ-AlOOH). Der Gesamtwassergehalt ergab sich aus dem Glühverlust zu 22,2%. Der stöchiometrische Wassergehalt von Böhmit beträgt 17,8%. Die spezifische Oberfläche wurde nach dem BET-Verfahren (s. o.) zu 107 m², das Mikroporenvolumen aus der Stickstoffisotherme zu 0,137 cm³/g und nach *Kubelka* mit Benzol zu 0,133 cm³/g ermittelt. Die sehr breite Porenverteilungskurve zeigte kein Maximum.

Die dielektrischen Messungen erfolgten in einer zylindrischen mit einem Temperiermantel umgebenen versilberten Metall-Meßzelle. Die Temperierung der Meßzelle erfolgte durch einen mit Methanol beschickten Wobser-thermostaten, in dessen Rückflußleitung eine mit Methanol und Trockeneis versehene Kältevorlage eingeschaltet war. Die Temperaturkonstanz betrug ± 0,05° C zwischen +25° C und +15° C, bei den übrigen Temperaturen ± 0,1 bis ± 0,3° C; sie war am wenigsten gut zwischen 0° C und —30° C. Das in die Meßzelle gebrachte Aluminiumoxyd wurde zum Erzielen reproduzierbarer Werte durch 2000maliges kräftiges Aufklopfen in den Zustand dichtester Packung versetzt (die DK-Werte waren jedoch schon nach 1500maligem Klopfen innerhalb von ± 0,5% konstant).

Die Meßzelle war durch eine Koaxialleitung aus Cu-Rohr starr mit dem Meßgerät verbunden.

Zum Messen der dielektrischen Größen benutzten wir zunächst eine Doppel-T-Brücke (41–46). Als Generatoren für 1 MHz und 7 MHz wurden quarzstabilisierte *Huth-Kühn*-Oszillatoren verwendet. Die Frequenz von 0,1 MHz ist einer Quarzuhr entnommen worden. Zu den neueren Meßreihen wurde ein Multi-DK-Meter der Fa. WTW, Weilheim/Obb., verwendet.

Die Eichung der Meßzelle erfolgte mit Luft (DK = 1,0006), Cyclohexan (DK = 2,02) und Chlorbenzol (DK = 5,69) bei 20° C. Die Reinigung der Eichsubstanzen ist in (47) beschrieben.

Als Sorptiv verwendeten wir destilliertes Wasser und verzichteten auf eine extreme Reinigung, da das Aluminiumoxyd selbst nach Angaben der Herstellerfirma 0,01 bis 0,1 an Verunreinigung enthält. Das Wasser wurde aus einer Mikrobürette mit Schliff zum Sorbens gegeben und durch Wägen bestimmt. Im folgenden ist stets die zum aktivierten Aluminiumoxyd hinzugefügte Wassermenge in mg/g angegeben. Der Gesamtwassergehalt ergibt sich durch Hinzuzählen des Glühverlustes von 12,5 mg H_2O/g Al_2O_3.

Der relative Fehler der dielektrischen Messungen wird nicht durch die Meßgenauigkeit der Doppel-T-Brücke bestimmt, sondern ergibt sich im wesentlichen aus den Temperaturschwankungen der Temperierflüssigkeit und der Eigenart des pulverförmigen Dielektrikums sowie durch geringe Schwankungen der Schaltkapazitäten. Der relative Fehler beträgt bei der DK je nach DK und Temperaturbereich 0,5 bis 1,5%; der relative Fehler des $\operatorname{tg}\delta$ beläuft sich auf etwa ± 4 bis 10%.

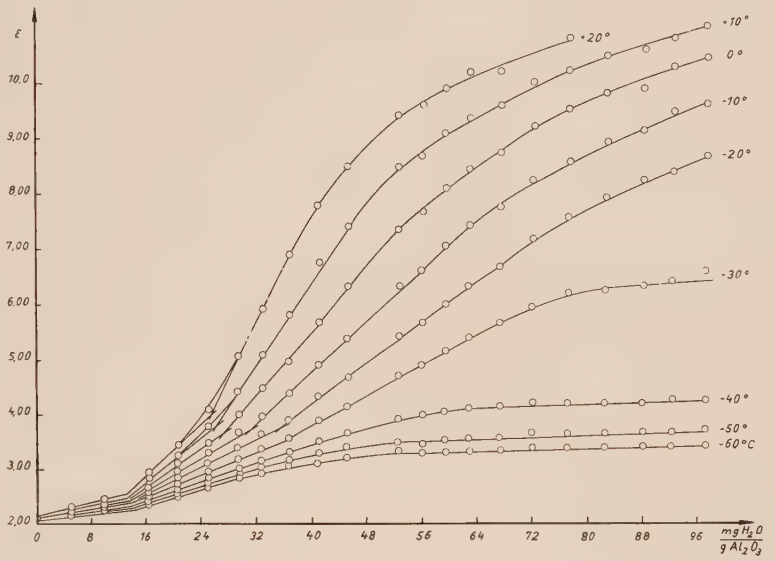


Abb. 2. DK-(a)-Isothermen des Systems γ-Al_2O_3/H_2O bei 100 kHz

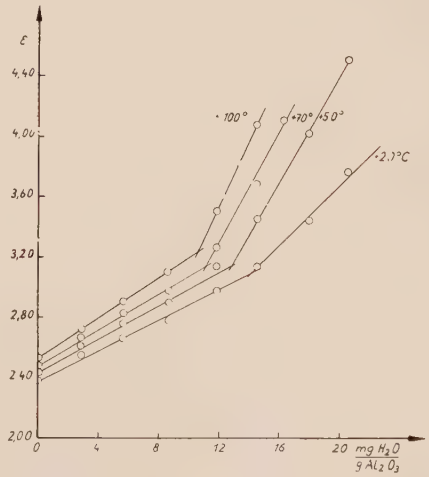


Abb. 2a. Temperaturabhängigkeit des 1. „Knicks" der DK-(a)-Isothermen bei 100 kHz und +20°, +50°, + 70°, + 100° C

Meßergebnisse und Diskussion

Beziehungen zwischen der spezifischen Oberfläche und dem dielektrischen Verhalten der sorbierten Wassermolekeln

Wir betrachten zunächst die Abb. 2 bis 5. In diesen Diagrammen ist die Dielektrizitätskonstante ε bzw. der tg δ als Maß für die dielektrischen Verluste gegen die Wasserzugabe (a) in mg Wasser/g Aluminiumoxyd bei konstanter Temperatur und Frequenz aufgetragen. Diese ε-a- bzw. tg δ-a-Isothermen zeigen zwei mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Diskontinuitäten, die wir kurz als „Knicke" bezeichnen wollen. Derartige Erscheinungen sind bereits von anderen Autoren (22, 30, 31, 32a bis 35) beobachtet worden. Nach *Waldman, Snelgrove, McIntosh* (32e) ist an diesem Knick, der nur bei Verwendung polarer Sorptive beobachtet wird, die Monoschicht vollständig ausgebildet. Unsere Meßergebnisse sind mit dieser Auffassung in Einklang zu bringen. Die Oberfläche des von uns verwendeten γ-Al_2O_3 beträgt 97 m^2/g. Zur Bedeckung mit einer monomolekularen Schicht sind 23,7 mg H_2O/g Al_2O_3 erforderlich [vgl. (18)]. Da der erste Knick unserer Isothermen bei 13 bis 14 mg H_2O/g Al_2O_3 Wasserzugabe unter Berücksichtigung des Glühverlustes von 12,5 mg H_2O/g Al_2O_3 also bei 25,5 bis 26,5 mg H_2O/g Al_2O_3 Wasserbeladung[5]) liegt, ist der von uns erhaltene Wert um ca. 10% höher, als er nach den Dampfdruckmessungen zu erwarten wäre. Ein ähnliches Ergebnis zeigten die Messungen an dem als „Aluminiumoxyd CWD" bezeichneten Produkt (s. o.). Der entsprechende Knick befindet sich dort bei der Wasserbeladung 27,5 mg H_2O/g Al_2O_3. Die auf Grund von Dampfdruckmessungen zu erwartende Menge beträgt 26,1 mg H_2O/g Al_2O_3, ist also um ca. 5% niedriger als der von uns ermittelte Wert.

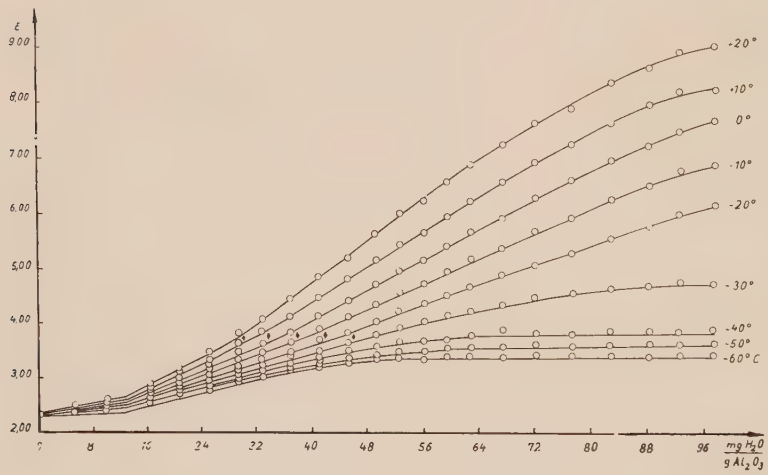


Abb. 3. DK-(a)-Isothermen des Systems γ-Al_2O_3/H_2O bei 1 MHz

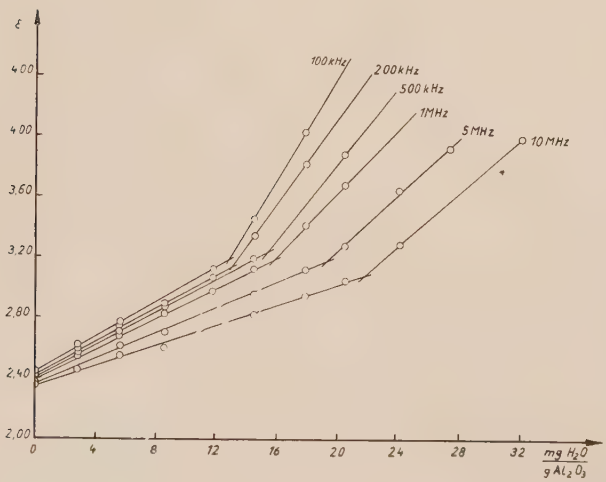


Abb. 3a. Frequenzabhängigkeit des 1. „Knicks" der DK-(a)-Isothermen bei 100 kHz, 200 kHz, 500 kHz, 1 MHz, 5 MHz, 10 MHz. Temperatur: +50° C

Es zeigte sich, daß die Untersuchung der De- und Rehydratisierung mittels dielektrischer Methoden interessante Aufschlüsse verspricht, was folgender Versuch zeigen möge: Wir hydratisierten diesen hydrargillithaltigen Böhmit durch Erhitzen bis auf 450 bis 500° C bis zu einem Restwassergehalt von 7%. Die Entwässerung wurde durch dielektrische Messungen verfolgt, wobei wir die in den Abb. 7 und 8 wiedergegebenen Ergebnisse erhalten haben. Man erkennt deutlich, daß nach der Desorption des physikalisch adsorbierten Wassers chemisch gebundenes Wasser austritt. Dies ersieht man aus dem zur Abszisse parallelen Verlauf der Kurven. Ausführlichere Untersuchungen hierüber haben wir jedoch nicht angestellt, so daß wir auch keine Auskunft über den zweiten Abfall zwischen 11 und 15% desorbierten Wassers geben können. Zu dem weitgehend dehydratisierten Böhmit wurde Wasser hinzugegeben. Die dielektrischen Messungen ergaben, daß dieses hinzugegebene Wasser nur an der Oberfläche sorbiert wird. Eine Rehydratation durch Einbau ins Gitter hat also nicht stattgefunden. In diesem Falle müßten etwa 130 mg H_2O/g Al_2O_3 statt 27,6 mg H_2O/g Al_2O_3 bis zum ersten Knick zugefügt werden. Dies ist deshalb interessant, weil nach *Glemser* und *Rieck* (19) ein bis auf 1–2% Wassergehalt dehydratisierter Hydrargillit in einer Wasserdampfatmosphäre von 10 Torr nach 18 Stunden 15,9% Wasser wieder aufgenommen hatte, das nach Infrarotuntersuchungen fast ausschließlich chemisch gebunden war.

[5]) Die Bezeichnung Wasserbeladung bezieht sich stets auf den *Gesamt*wassergehalt (Summe aus Glühverlust (12,5 mg H_2O/g Al_2O_3) und Wasser*zugabe*).

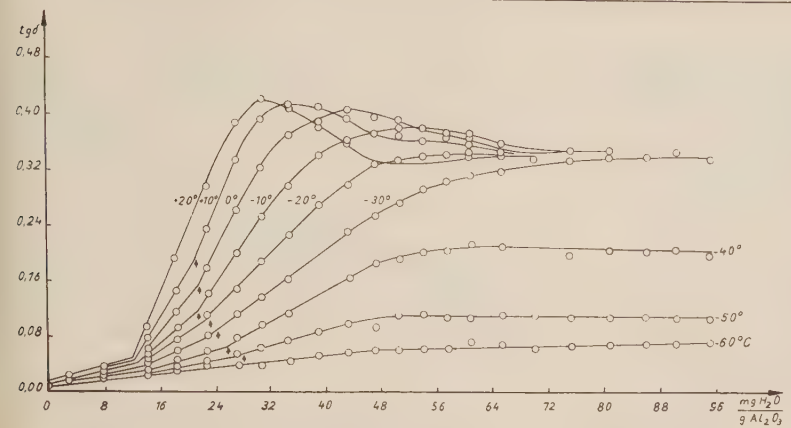


Abb. 4. tgδ-(a)-Isothermen des Systems γ-Al_2O_3/H_2O bei 100 kHz

Abb. 5. tgδ-(a)-Isothermen des Systems γ-Al_2O_3/H_2O bei 1 MHz

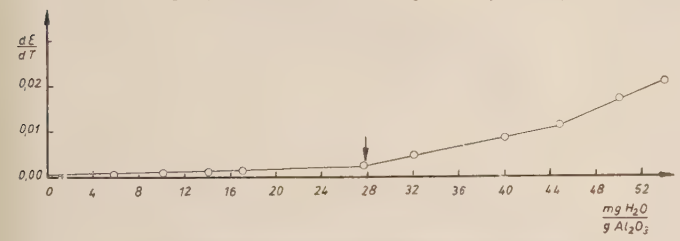


Abb. 6. $d\varepsilon/dT$-Isothermen von dehydratisiertem Böhmit („Aluminiumoxyd" CWD) bei 1 MHz

Dieser Betrag (26,1 mg H_2O/g Al_2O_3) ergibt sich, da nach *de Boer* und Mitarb. (18) der Flächenbedarf einer in monomolekularer Schicht an γ-Al_2O_3 sorbierten Wassermolekel 12,3 Å² beträgt. Interessant ist, daß nach diesen Autoren die auf 100 m² Oberfläche reduzierten Dampfdruckisothermen mehrerer auf verschiedene Weise dargestellten γ-Aluminiumoxyde bis zum relativen Dampfdruck $p/p_0 = 0{,}5$ und einer Wasserbeladung von ca. 80 mg H_2O/100 m² identisch verlaufen.

Molekulardynamische Deutung des dielektrischen Verhaltens der sorbierten Molekeln

Die Deutung des ersten Abschnittes der ε-a- bzw. tgδ-a-Isothermen bis zum ersten Knick erscheint relativ einfach. Dieser Abschnitt wird der ersten Sorptionsschicht zuzuordnen sein. Wie aus thermodynamischen Überlegungen folgt und durch entsprechende Messungen bestätigt worden ist (16, 17, 18, 21, 23), werden die in der ersten Schicht sorbierten Molekeln besonders fest gebunden, d. h. die differentiellen Sorptionswärmen Q sind hier recht erheblich. Sie können bis zu 100 kcal/Mol betragen (1). Die dielek-

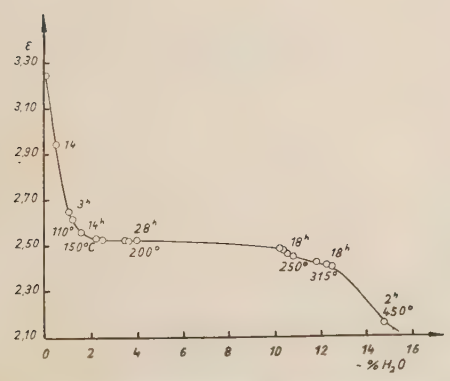


Abb. 7. DK-Dehydratations-Diagramm von „Aluminiumoxyd CWD" bei 1 MHz

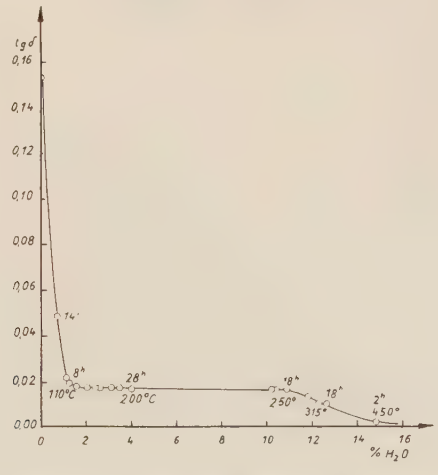


Abb. 8. tgδ-Dehydratations-Diagramm von „Aluminiumoxyd CWD" bei 1 MHz

trischen Messungen ergeben, wie aus den Abb. 2 bis 5 hervorgeht, eine nur geringe Abhängigkeit der DK und der DV von der Wasserbeladung, einen sehr kleinen und zwischen + 25 und − 60° C konstanten Temperaturkoeffizienten (vgl. auch Abb. 9 bis 16) von ca. 0,001 DK-Einheiten/° C sowie eine nur geringe Abhängigkeit der Neigung des ersten Isothermenabschnitts von der Frequenz in dem hier angegebenen Frequenz- und Temperaturbereich. Man kann diese Tatsachen nur durch weitgehende Aufhebung der Orientierbarkeit dieser in monomolekularer Schicht sorbierten Wasserdipole im elektrischen Wechselfeld erklären. Erhöht man aber die Temperatur auf 50, 70 oder 100° C, so wird die Länge des ersten Abschnitts und damit die Lage des

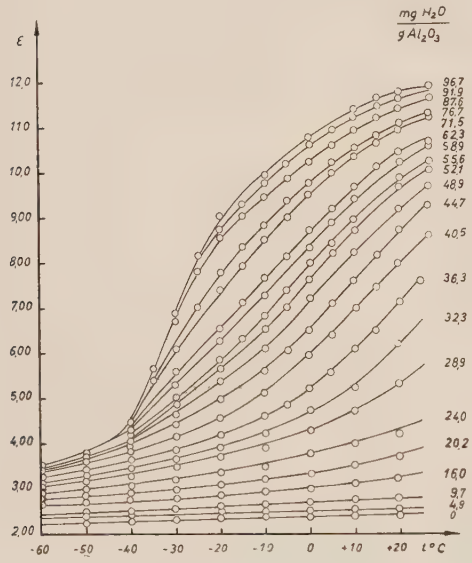


Abb. 9. DK-*T*-Isosteren des Systems γ-Aluminiumoxyd/Wasser bei 100 kHz

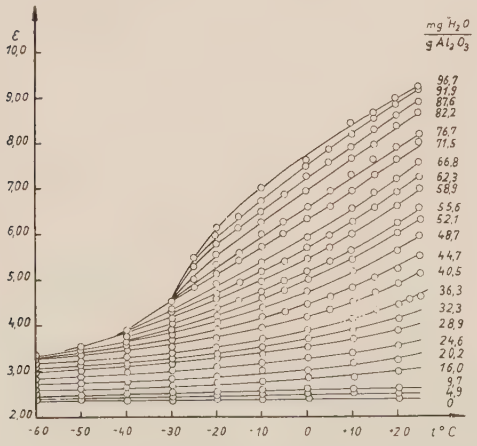


Abb. 10. DK-*T*-Isosteren des Systems γ-Aluminiumoxyd/Wasser bei 1 MHz

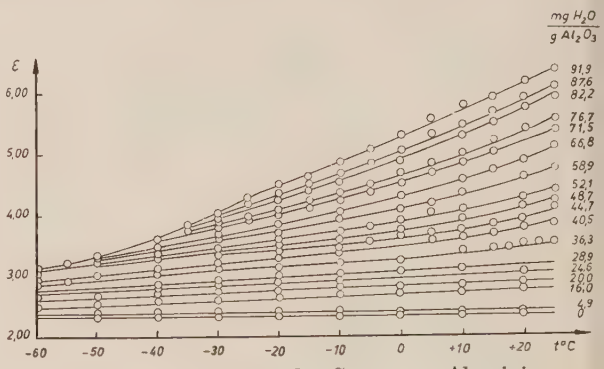


Abb. 11. DK-*T*-Isosteren des Systems γ-Aluminiumoxyd/Wasser bei 7 MHz

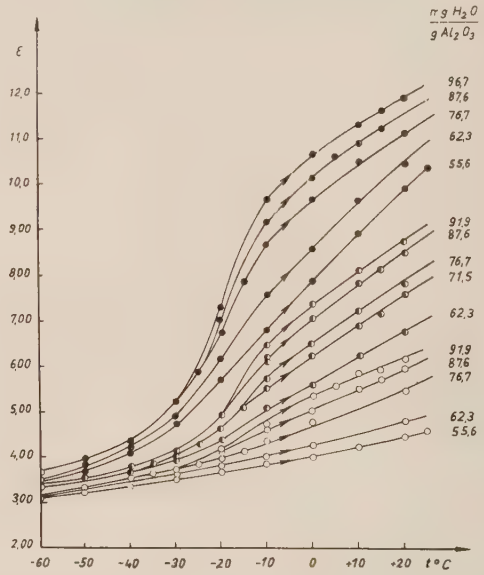


Abb. 11a. DK-*T*-Isosteren des Systems γ-Aluminiumoxyd/Wasser bei 100 kHz, 1 MHz und 7 MHz (bei an steigender Temperatur aufgenommen). Es handelt sich hierbei um eine *Auswahl* charakteristischer Kurven. ● 100 kHz, ◐ 1 MHz, ○ 7 MHz

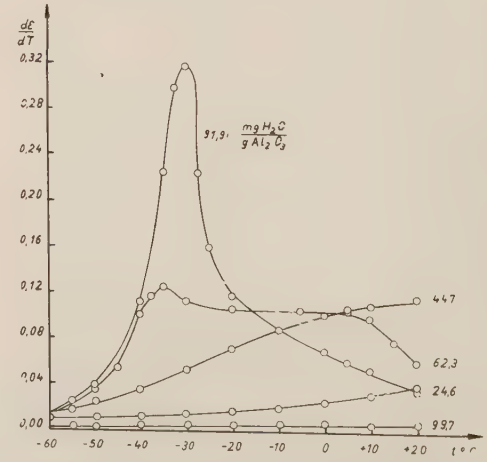


Abb. 12. $d\varepsilon/dT$-Isosteren des Systems γ-Aluminiumoxyd/Wasser bei 100 kHz

ersten Knicks gegenüber der Abszisse temperatur- und frequenzabhängig (Abb. 2a und 3a). Eine Analogie hierzu dürfen wir in der Feststellung sehen, die *Kämpf* und *Kohlschütter* (22) am System Silicagel/Wasser machten. Sie zeigten, daß zwischen 100 Hz ($1/\omega = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ sec) und 100 kHz ($1/\omega = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$ sec) die Länge des ersten Isothermenabschnitts, d. h. die Lage des ersten Knicks stark frequenzabhängig ist.

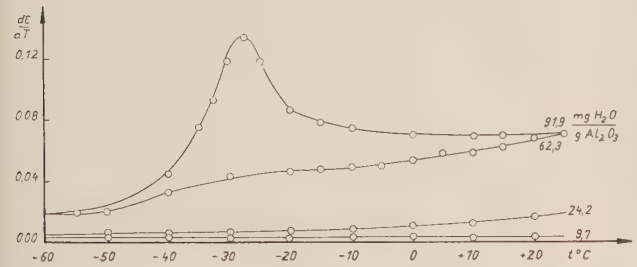


Abb. 13. $d\varepsilon/dT$-Isosteren des Systems γ-Aluminiumoxyd/Wasser bei 1 MHz

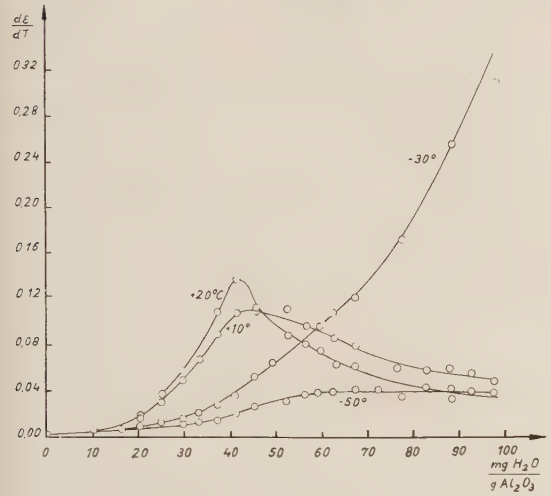


Abb. 14. $d\varepsilon/dT$-Isothermen des Systems γ-Aluminiumoxyd/Wasser bei 100 kHz

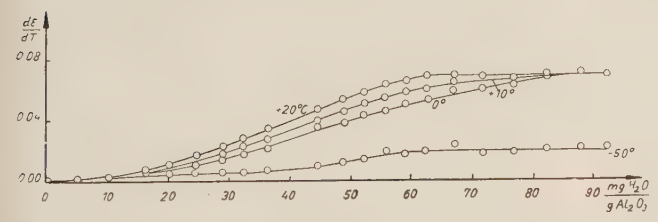


Abb. 15. $d\varepsilon/dT$-Isothermen des Systems γ-Aluminiumoxyd/Wasser bei 1 MHz und +20°, +10°, 0° und —50° C

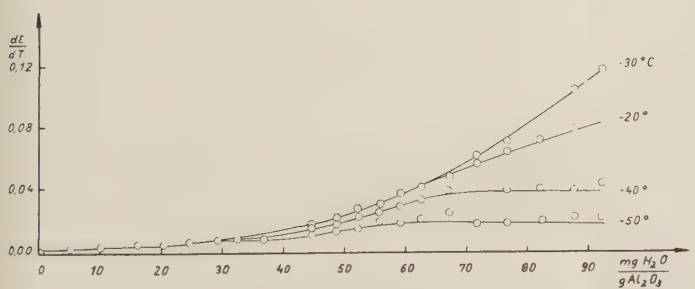


Abb. 16. $d\varepsilon/dT$-Isothermen des Systems γ-Aluminiumoxyd/Wasser bei 1 MHz und —30°, —40° und —50° C

Der bisher wiedergegebene Befund führt zu folgender Vorstellung vom dielektrischen Verhalten des Sorbates, die zunächst in ihrer am stärksten schematisierten und nie streng realisierten Form skizziert sei: Eine sorbierte Molekel kann sich im elektrischen Feld nicht orientieren und trägt somit, wenn wir von der für Wassermoleküle geringfügigen Verschiebungspolarisation absehen, nichts zur Dielektrizitätskonstante des Sorbates bei. Nur ein desorbiertes Molekül kann sich im Feld einstellen und liefert seinen vollen Beitrag zur Orientierungspolarisation des Sorbates. (In Wirklichkeit wird sich auch eine nur lose adsorbierte Molekel mehr oder weniger orientieren können). Man muß bedenken, daß das Adsorptionsgleichgewicht ein dynamisches Gleichgewicht ist und daß eine Molekel nur eine gewisse Zeit an der Oberfläche adsorbiert ist. Ist die mittlere Adsorptionszeit τ klein gegen die Dauer einer Periode, d. h. $\tau \ll \nu^{-1}$ bzw. $1/\omega$, so wird die Molekel mit großer Wahrscheinlichkeit während einer Periodendauer desorbiert und kann dann voll zur Orientierungspolarisation beitragen. Ist dagegen $\tau \gg 1/\omega$, so ist die Orientierungsmöglichkeit sehr gering; man erhält eine kleine DK. Was man als dielektrisches Verhalten des Sorbates mißt, hängt also vom Verhältnis der effektiven Beobachtungszeit $1/\omega$ zur Adsorptionszeit τ ab. Will man sich der Sprache der Relaxationstheorien bedienen, würde man den molekularen Mechanismus der Relaxation in den Ad- und Desorptionsvorgängen zu sehen haben, und die Relaxationszeit τ_D wäre im wesentlichen mit τ gleichzusetzen. Man überlegt leicht, daß man ein Spektrum von Relaxationszeiten haben würde, da einmal die Adsorptionsoberfläche energetisch heterogen ist und andererseits die Adsorptionszeit in verschiedenen Schichten des Sorbates verschieden ist.

Es sei nicht übersehen, daß auch Verschiebungen in leitenden Bestandteilen des Sorbates, etwa

der im adsorbierten Wasser gelösten Ionen von Verunreinigungen usw., für das dielektrische Verhalten des Systems eine Rolle spielen können. Doch ist unseres Erachtens die oben dargelegte Vorstellung besser geeignet, das dielektrische Verhalten des Systems zu erklären. Dies soll in den folgenden Darlegungen in qualitativer Weise begründet werden. Wir betrachten zunächst die Adsorptionszeit τ. Nach *Frenkel* (16) [vgl. auch *de Boer* (27)] besteht zwischen der Adsorptionszeit τ, der absoluten Temperatur T und der Adsorptionswärme Q die Beziehung

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT} \qquad [1]$$

τ_0 ist die Schwingungsdauer einer Molekel im adsorbierten Zustand senkrecht zur Oberfläche und beläuft sich auf etwa 10^{-13} sec. Die für verschiedene τ und Q sich ergebenden Werte sind in Tab. 1 und 3 aufgeführt.

Tabelle 1

T / Q cal/Mol	$+100°$	$+50°$	$+20°$	$-60°$
		τ (sec)		
— 10000	$7{,}41 \cdot 10^{-8}$	$5{,}75 \cdot 10^{-7}$	$2{,}95 \cdot 10^{-6}$	$3{,}16 \cdot 10^{-3}$
— 11000	$2{,}82 \cdot 10^{-7}$	$2{,}76 \cdot 10^{-6}$	$1{,}62 \cdot 10^{-5}$	$2{,}52 \cdot 10^{-2}$
— 12000	$1{,}10 \cdot 10^{-6}$	$1{,}32 \cdot 10^{-5}$	$9{,}11 \cdot 10^{-5}$	$3{,}98 \cdot 10^{-1}$
— 13000	$4{,}26 \cdot 10^{-6}$	$6{,}31 \cdot 10^{-5}$	$5{,}37 \cdot 10^{-4}$	$2{,}00 \cdot 10^{0}$
— 14000	$1{,}62 \cdot 10^{-5}$	$3{,}16 \cdot 10^{-4}$	$3{,}16 \cdot 10^{-3}$	$2{,}50 \cdot 10^{1}$
— 15000	$6{,}02 \cdot 10^{-5}$	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$1{,}58 \cdot 10^{-2}$	$2{,}51 \cdot 10^{2}$

Tabelle 2

Frequenz	$1/\omega$ (sec)	Frequenz	$1/\omega$ (sec)
100 kHz	$1{,}59 \cdot 10^{-6}$	3 MHz	$5{,}31 \cdot 10^{-8}$
200 kHz	$7{,}87 \cdot 10^{-7}$	5 MHz	$3{,}18 \cdot 10^{-8}$
500 kHz	$3{,}18 \cdot 10^{-7}$	7 MHz	$2{,}30 \cdot 10^{-8}$
1 MHz	$1{,}59 \cdot 10^{-7}$	10 MHz	$1{,}59 \cdot 10^{-8}$
2 MHz	$7{,}87 \cdot 10^{-8}$		

Tabelle 3

$Q = 10000$ cal/Mol

T (° C)	$100°$	$90°$	$80°$	$70°$
τ (sec)	$7{,}41 \cdot 10^{-8}$	$1{,}07 \cdot 10^{-7}$	$1{,}59 \cdot 10^{-7}$	$2{,}34 \cdot 10^{-7}$
T (° C)	$60°$	$50°$	$40°$	$30°$
τ (sec)	$3{,}63 \cdot 10^{-7}$	$5{,}75 \cdot 10^{-7}$	$9{,}55 \cdot 10^{-7}$	$1{,}78 \cdot 10^{-6}$
T (° C)	$20°$	$10°$	$0°$	$-10°$
τ (sec)	$2{,}98 \cdot 10^{-6}$	$5{,}37 \cdot 10^{-6}$	$9{,}55 \cdot 10^{-6}$	$2{,}14 \cdot 10^{-5}$
T (° C)	$-20°$	$-30°$	$-40°$	$-50°$
τ (sec)	$4{,}36 \cdot 10^{-5}$	$1{,}05 \cdot 10^{-4}$	$2{,}34 \cdot 10^{-4}$	$6{,}30 \cdot 10^{-4}$
T (° C)	$-60°$			
τ (sec)	$3{,}16 \cdot 10^{-3}$			

Da die differentielle Sorptionswärme der Wassermolekeln in der Monoschicht $>$ 20 kcal bis 14 kcal/Mol beträgt, ergeben sich für die Adsorptionszeit τ Werte von $> 1{,}0 \cdot 10^{2}$ sec bis $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ sec (vgl. Tab. 1). Die sorbierten Wassermolekeln der ersten Schicht verweilen also, verglichen mit der Zeit $1/\omega$, in dem von uns benutzten Frequenzbereich (s. Tab. 2) recht lange an der Oberfläche. Bei 100 kHz und $Q = 14000$ cal/Mol beträgt τ z. B. etwa das $2 \cdot 10^{3}$fache von $1/\omega$.

Bei den oben erwähnten Messungen von *Kämpf* und *Kohlschütter* liegt τ, wie man aus Tab. 1 ersieht, bei 20° C und für $Q < 15000$ cal im gleichen Bereich wie die entsprechenden $1/\omega$-Werte. Der auch bei 100 Hz noch vorhandene kurze erste Kurvenabschnitt geringer Neigung wäre sorbierten Molekeln zuzuordnen, für die auch bei der niedrigsten Frequenz von 100 Hz noch die Bedingung $1/\omega \ll \tau$ gilt. Ferner ist zu beachten, daß eine merkliche Orientierungspolarisation bereits dann meßbar sein wird, wenn die Bedingung $1/\omega \leqq 10\,\tau$ gilt.

Wie sich aus dem eben Gesagten ergibt, führen wir die erheblich größere Neigung des zweiten Abschnittes der ε- bzw. tg δ-a-Isothermen darauf zurück, daß τ in die Größenordnung von $1/\omega$ gelangt. Dies bedeutet aber, wie bereits erwähnt, daß damit hinreichend viele Molekeln in der Zeit $1/\omega$ orientierbar sind, um einen mehr oder minder deutlich meßbaren Beitrag zur Orientierungspolarisation des Systems zu leisten. Damit wird auch die mit zunehmender Frequenz und abnehmender Temperatur geringer werdende Neigung des zweiten Isothermenabschnitts verständlich. Dieser Teil der Isothermen fällt mit dem Aufbau einer zweiten Molekelschicht zusammen (vgl. 18). Die Länge dieses zweiten Isothermenabschnitts und somit die Lage des zweiten Isothermenknickpunktes ist in unserem Frequenzbereich abhängig von Meßfrequenz und Temperatur. Dies entspricht wiederum der von *Kämpf* und *Kohlschütter* (22) gefundenen Frequenzabhängigkeit des ersten Knicks zwischen 100 Hz und 100 kHz sowie seiner Temperaturabhängigkeit oberhalb von $+50°$ bei den von uns verwendeten Meßfrequenzen (s. o.). Damit gilt anscheinend auch für den zweiten Isothermenabschnitt die gleiche Deutung, wie sie oben für das Verhalten des ersten Abschnitts gegeben wurde. Es sei bemerkt, daß die zweite Molekelschicht bei der Wasserzugabe 36 bis 37 mg/g Al_2O_3 komplett sein müßte. Aus Abb. 2 ersieht man, daß bei 100 kHz und $-30°$ C der zweite Knick bei 36,0 mg H O/g Al_2O_3 liegt. Allerdings beobachtet man bei $-40°$ C, daß die Isotherme noch bis etwa 44 mg H_2O/g Al_2O_3 mit gleicher Neigung verläuft und dann

schließlich zur Abszisse hin umbiegt. Auch bei 1 MHz und Temperaturen unterhalb von 0° C verlaufen die Isothermen noch bis zu erheblich höheren Wasserbeladungen, als sie der komplettierten zweiten Schicht entsprechen, mit konstanter Neigung. Wir nehmen an, daß auch diese Erscheinungen durch die oben festgestellte Beziehung zwischen τ und $1/\omega$ verständlich werden. Eine detaillierte Deutung wird sich erst auf Grund weiterer ausführlicherer Messungen geben lassen. Besonders beachtenswert ist, daß die ε- bzw. $\operatorname{tg}\delta$-a-Isothermen bei -50 und $-60°$ C von der Wasserzugabe 48 mg H_2O/g Al_2O_3 ab zur Abszisse hin umbiegen und schließlich parallel zu ihr verlaufen. Auf diesen Befund gehen wir weiter unten noch ausführlich ein.

Eine weitere Bestätigung unserer oben dargelegten Auffassung über die Beziehungen zwischen dem dielektrischen Verhalten der sorbierten Molekeln der Adsorptionszeit und der reziproken Kreisfrequenz ergibt sich unserer Meinung nach aus den DK-Temperatur-Isosteren (Abb. 6–8). Besonders sei darauf aufmerksam gemacht, daß der Temperaturkoeffizient der DK $d\varepsilon/dT$ positiv ist. Flüssiges Wasser hat bekanntlich wie alle Flüssigkeiten – ausgenommen hochviskose in bestimmten Temperaturbereichen – und wie die Gase einen negativen Temperaturkoeffizienten der DK, weil die mit der Temperatur zunehmende *Brown*sche Bewegung der Einstellung der Dipole im elektrischen Feld entgegenwirkt. Im Gegensatz hierzu haben Festkörper einen positiven DK-Temperaturkoeffizienten, da bei Erhöhung der Temperatur die Übergangswahrscheinlichkeit der Dipole aus einer Gleichgewichtslage in die andere entgegen den starken Gitterkräften erleichtert wird. Bei unseren Untersuchungen ergab sich also, daß die sorbierten Wassermolekeln sich unter den von uns angewandten Bedingungen nicht wie „normale" gasförmige oder flüssige Substanzen verhalten. Man erkennt jedoch an den bei 100 kHz aufgenommenen Isosteren (Abb. 9) sowie an den Abb. 12 und 13, daß von etwa 50 mg H_2O/g Al_2O_3 der Temperaturkoeffizient mit steigender Temperatur kleiner und somit $d^2\varepsilon/dT^2$ negativ wird. Wir können aus dem Verlauf dieser Kurven darauf schließen, daß der DK-Temperaturkoeffizient der sorbierten Wassermolekeln unter folgenden Bedingungen negativ wird:

1. bei den gleichen Wasserbeladungen wie in Abb. 24, jedoch bei Temperaturen oberhalb von $+25°$ C,

2. bei höheren Wasserbeladungen und im gleichen Temperatur- und Frequenzbereich, wie von uns angewendet,

3. bei gleicher Wasserbeladung und im gleichen Temperaturgebiet, jedoch bei niedrigeren Frequenzen als 100 kHz.

An den von *Higuti* veröffentlichten DK-T-Isosteren des Systems TiO_2/*i*-Amylalkohol (31) kann man dieses Negativwerden des DK-Temperaturkoeffizienten erkennen. Diese Kurven sind den von uns erhaltenen recht ähnlich. Dies ist – wie bereits oben angedeutet – verständlich, da es sich hierbei um ein System handelt, das aus einem Oxyd als Sorbens und einer OH-haltigen Verbindung als Sorptiv besteht und insofern dem System Al_2O_3/H_2O ähnlich ist.

Die Abnahme des Temperaturkoeffizienten mit der Wasserbeladung ist u. a. dafür verantwortlich zu machen, daß die ε-a-Isothermen bei 100 kHz (Abb. 2) schließlich konkav gekrümmt gegenüber der Abszisse verlaufen.

Aus dem beschriebenen Verhalten von $d\varepsilon/dT$*) und $d^2\varepsilon/dT^2$ kann man folgern, daß oberhalb der Temperatur, bei welcher $d^2\varepsilon/dT^2$ negativ wird, sich dem charakteristischen festkörperartigen Verhalten der adsorbierten Molekeln die Eigenschaften eines normalen Gases bzw. einer normalen Flüssigkeit überlagern. Es fällt auf, daß von der zugehörigen Wasserzugabe [58,9 mg H_2O/g Al_2O_3 (Abb. 9)] ab zwischen -30 und $-40°$ C ein steiler Abfall der DK-T-Isosteren bei 100 kHz auftritt. Auch dieses Verhalten kann man im Sinne unserer bisherigen Überlegungen verstehen. Bei gegebener Wasserbeladung und gegebener Temperatur ist bei höheren Frequenzen (1 MHz und 7 MHz) nur ein kleiner Teil der im Adsorptionsgleichgewicht befindlichen Wassermolekeln innerhalb der Zeit $1/\omega$ zur Orientierung befähigt. Eine geringe Temperaturerhöhung bewirkt daher nur eine geringe Zunahme der in dieser Zeitspanne verfügbaren orientierbaren Dipole. Bei niedrigeren Frequenzen (100 kHz) ist $1/\omega$ so groß, daß in diesem Zeitraum bereits sehr viel mehr Dipolmolekeln im orientierbaren Zustand vorliegen. Damit macht sich aber bereits die der Einstellung entgegenwirkende Wärmebewegung bemerkbar. Dies zeigt wiederum, daß das beobachtete physikalische Verhalten der sorbierten Molekeln von der

*) Die Temperaturkoeffizienten der DK wurden durch graphische Differentiation der DK-T-Isosteren gewonnen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in den Abbildungen nur ein Teil der $d\varepsilon/dT$-Werte wiedergegeben worden.

Zeitspanne, innerhalb deren man sie effektiv beobachtet, d. h. von $1/\omega$, abhängt.

Wir wollen uns nun der Anwendung der Theorie der dielektrischen Relaxation auf den vorliegenden Fall zuwenden. Die einfache *Debye*sche Vorstellung einer sich im viskosen Medium drehenden starren Kugel mit dem Radius a ergibt für die Relaxationszeit τ_D die Beziehung

$$\tau_D = \frac{4\,\pi\,\eta\,a^3}{kT} \qquad [2]$$

(vgl. 52–55). Bekanntlich lassen sich zwar in vielen Fällen die Meßergebnisse verhältnismäßig gut durch Gl. [2] wiedergeben, jedoch gibt es genügend Beispiele, wo dies nicht der Fall ist, da in diesem Modell zahlreiche Gegebenheiten nicht berücksichtigt werden. So kann man auch mit Hilfe dieser Beziehung nicht verstehen, weshalb das Dispersionsgebiet von Wasser infolge der Sorption von etwa 10^{11} Hz nach Frequenzen $\leqq 10^5$ Hz, also um wenigstens 6 Zehnerpotenzen verlagert wird. Nach *Hill* (56) liefert auch die *Onsager*sche Theorie, wenn man sie auf die dielektrische Relaxation anwendet, Ergebnisse, die sich nur wenig von den nach der ursprünglichen *Debye*schen Theorie erhaltenen unterscheiden.

Man muß also bei der Betrachtung der dielektrischen Relaxation sorbierter Molekeln offenbar die zwischenmolekularen Kräfte zwischen Sorbens und Sorptiv in den Vordergrund der Überlegungen stellen. Damit gelangt man zu einer ausgesprochen dynamischen Darstellung der Dipolorientierung und der dielektrischen Relaxationserscheinungen.

Eyring (28) hat in seiner „chemical rate theory" u. a. alle derartigen Vorgänge als chemische Reaktionen aufgefaßt. *F. C. Frank* (57) sowie *W. Kauzmann* (58) haben sie in größerem Maßstab auf die Dipolrelaxation angewendet, und *W. Holzmüller* (55, 59) hat diese Theorie durch Erweiterungen und Verfeinerungen grundsätzlicher Art weiterentwickelt. Es scheint, als ob eine erfolgreiche Behandlung des dielektrischen Relaxationsverhaltens sorbierter Molekeln auf dieser Grundlage gleichfalls recht gut möglich ist.

Analog der *Arrhenius*schen Gleichung für die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion gilt nach *Eyring* (28)

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta G^{\ddagger}/kT} \qquad [3]$$

Unter Verwendung der Beziehung

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$$

ergibt sich

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^{\ddagger}/kT} \cdot e^{-\Delta H^{\ddagger}/kT} \qquad [3a]$$

$\Delta G^{\ddagger}$ stellt die freie Aktivierungsenthalpie, $\Delta H^{\ddagger}$ die Aktivierungsenthalpie, $\Delta S^{\ddagger}$ die Aktivierungsentropie und h das *Planck*sche Wirkungsquantum dar. Der Faktor kT/h hat die Dimension einer Frequenz und gibt an, mit welcher Frequenz eine Molekel um ihre Gleichgewichtslage oszilliert ($kT/h \approx 10^{13}$ sec^{-1}). (3a) gibt die Häufigkeit des Übergangs einer Dipolmolekel aus einer Gleichgewichtslage in eine andere an. Es liegt auf der Hand, daß durch derartige Übergänge ein Ordnungszustand sich schneller einstellt bzw. um so schneller auf den e-ten Teil abklingt, je häufiger die Orientierungswechsel stattfinden, d. h. aber, je kürzer die Relaxationszeit ist. Man ersieht aus Gl. [3] bzw. [3a], daß τ_D im Gegensatz zu Beziehung [2] sehr stark, nämlich exponentiell von der Temperatur abhängt. Hiermit hat man also eine relativ bequeme Methode zur Verfügung, um die Beweglichkeit der betrachteten Molekeln durch Variation der Temperatur näher zu untersuchen (s. u.). Unter Hinweis auf (52 bis 55) muß erwähnt werden, daß häufig aus den verschiedensten Gründen eine Relaxationszeitverteilung auftritt, Dies ist in unserem Falle eine Folge des energetisch heterogenen Charakters der Oberfläche des Sorbens und der hiermit stark unterschiedlichen Werte der Adsorptionszeit τ der ersten und zweiten Schicht. Hierauf wird in einer weiteren Mitteilung eingegangen werden.

Bereits *Strutt* (60) hat die dielektrische Relaxationszeit von Gläsern durch einen Exponentialansatz analog Gl. [3] dargestellt: $\tau_D = \tau_0 \cdot e^{q/RT}$. Dabei ist q die für einen Orientierungswechsel notwendige Aktivierungsenergie, während τ_0 zu 10^{-14} sec, also um eine Zehnerpotenz niedriger als in der *Frenkel*schen Beziehung [1] für die Adsorptionszeit τ und in [3] mit dem Faktor kT/h angenommen wird. Nach *Auty* und *Cole* (61) kann τ_D von Eis und festem D_2O ebenfalls durch einen derartigen Ausdruck wiedergegeben werden.

Vergleicht man die Beziehungen [1] und [3] miteinander, so stellt man fest, daß beide einander sehr ähnlich sind. Allerdings ist in [3] die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ enthalten, in [1] die Adsorptionswärme $Q = \Delta H^{\ddagger} = \Delta G^{\ddagger} + T\Delta S^{\ddagger}$. Dieser Unterschied fällt jedoch nur wenig ins Gewicht, da man annehmen kann, daß die Aktivierungsentropie des sorbierten Wassers etwa gleich

der Verdampfungsentropie des normalen flüssigen Wassers ist. Bei 25° C und $p/p_0 = 1$ beträgt sie 35,2 cal/° Mol, bei $p/p_0 = 0{,}1$ 39,8 cal/° Mol (62). Inwieweit dies möglich ist, muß aber noch geklärt werden. Es scheint plausibel, daß die dielektrische Relaxationszeit τ_D der sorbierten Molekeln wenigstens angenähert gleich der Adsorptionszeit τ ist. Dies würde bedeuten, daß die Aktivierungsenthalpie in Gl. [3a] mit der Adsorptionsenthalpie Q in Gl. [1] identisch ist und daß die im Adsorptionsgleichgewicht vorliegende Molekel desorbiert werden muß, um durch Orientierung im elektrischen Feld zur Polarisation beitragen zu können. Es würde also

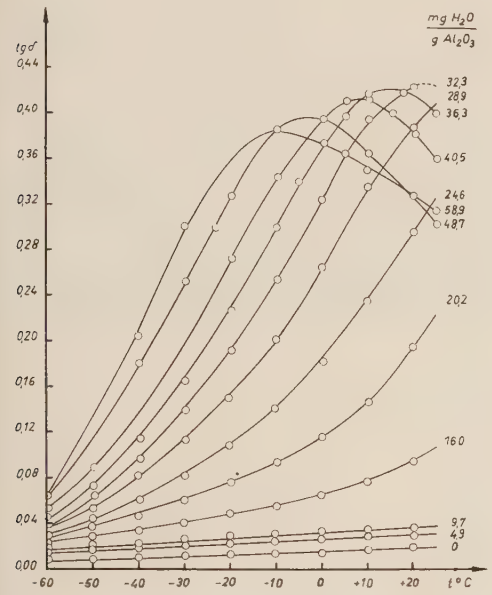


Abb. 17. tg δ-T-Isosteren des Systems γ-Aluminiumoxyd/Wasser bei 100 kHz

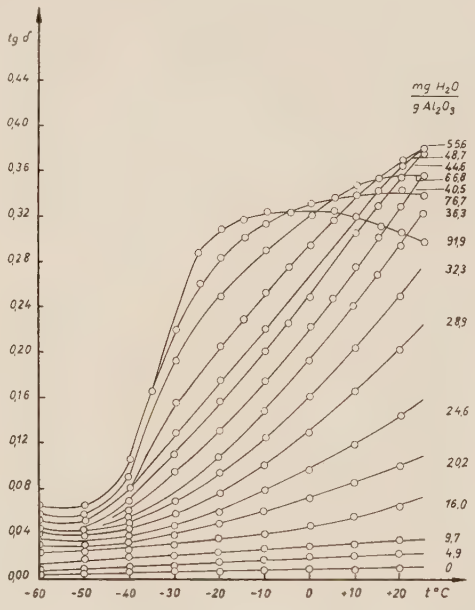


Abb. 18. tg δ-T-Isosteren des Systems γ-Aluminiumoxyd/Wasser bei 1 MHz

demnach ein wesentlicher Unterschied zwischen den dielektrischen Relaxationserscheinungen von normalem flüssigem Wasser im cm-Wellengebiet und denen des sorbierten Wassers bei den von uns benutzten Frequenzen bestehen. Im Mikrowellenbereich treten Dispersion und Absorption bekanntermaßen ja dadurch auf, daß die Einstellzeit der Dipole im Feld in die Größenordnung von $1/\omega$ kommt. Es soll daher auch die Relaxationszeit τ_D des freien Wassers von der des sorbierten Wassers $\tau_D{}^*$ deutlich unterschieden werden. Ob und inwieweit die oben entwickelten Vorstellungen zutreffend sind, müssen weitere z. Z. laufende Untersuchungen zeigen.

Für die vorgetragene Deutung spricht auch eine Betrachtung der tg δ-T-Isosteren in Abb. 17 und 18. Bei 100 kHz (Abb. 17) erkennt man gut ausgebildete tg δ-Maxima, während sie bei 1 MHz eben angedeutet erscheinen. Wie aus Abb. 17 ersichtlich ist, wandert das tg δ-Maximum bei 100 kHz mit der Wasserbeladung in den untersuchten Temperaturbereich ein und wird mit seiner Verlagerung nach tieferen Temperaturen zu niedriger und breiter. Das Zustandekommen dieses Maximums ist also dadurch erklärbar, daß für einen erheblichen Teil der Dipole die Beziehung $\tau = 1/\omega = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$ sec gilt. Die Verschiebung des Maximums mit zunehmender Wasserbeladung wird verständlich, wenn man bedenkt, daß hiermit Q und τ der hinzukommenden Sorptivmolekeln kleiner wird. Man muß deshalb die Temperatur erniedrigen, um wiederum die Bedingung $\tau = 1/\omega$ zu erhalten. Die Verbreiterung und Erniedrigung des Maximums kann einmal darauf zurückgeführt werden, daß die Verteilung der τ-Werte mit der Wasserbeladung breiter wird. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß zwischen 65 und 70 mg/g Kapillarkondensation eintritt und damit unsere bisherige Betrachtungsweise der Schichtadsorption nicht mehr zutrifft. Zum anderen muß man annehmen, daß im Sinne unserer bisherigen Interpretation mit der Verlagerung des Maximums nach tieferen Temperaturen eine Abnahme der innerhalb $1/\omega$ verfügbaren Dipole, bedingt durch die größerwerdende Adsorptionsdauer τ, eintritt, so daß die Höhe des

tg δ-Maximums erniedrigt wird. Man erkennt die Verschiebung des tg δ-Maximums mit zunehmender Wasserbeladung nach tieferen Temperaturen hin auch an den bei 1 MHz (Abb. 18) aufgenommenen tg δ-T-Isosteren. Dem Kurvenverlauf nach zu urteilen werden die tg δ-Maxima jeweils bei den gleichen Wasserbeladungen wie bei 100 kHz bei einer um 30–50° C höheren Temperatur liegen. Dies ist gemäß unserer oben entwickelten Auffassung leicht verständlich, denn als Folge der Temperaturerhöhung wird die Adsorptionszeit τ verringert, so daß schließlich wiederum ein Maximum zustandekommen kann, weil die Beziehung $\tau = 1/\omega$ gilt. Es ist zu berücksichtigen, daß Q nicht unter den Wert von 10 kcal/Mol sinken kann. Damit beträgt der kleinste bei +20° C mögliche Betrag für τ $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ sec, während $1/\omega = 1{,}6 \cdot 10^{-7}$ sec bei 1 MHz ist. Einer Temperaturerhöhung um 40° C entspricht eine Verringerung von τ um eine Zehnerpotenz, d. h. auf $2{,}3 \cdot 10^{-7}$ sec. Gleichzeitig wird damit verständlich, daß die Neigung der tg δ-Isothermen bei 1 MHz (Abb. 5) geringer als bei 100 kHz ist.

Hystereseartige Effekte an den ε- bzw. tg δ-T-Isosteren

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen wurden die DK- und die tg δ-T-Isosteren sowohl von +25° C bis −60° C bei abnehmender Temperatur als auch bei ansteigender Temperatur aufgenommen. Dabei ergab sich, daß die einander entsprechenden Wertepaare der DK und des tg δ bis zur Wasserzugabe 44,7 mg H_2O/g Al_2O_3 innerhalb der Fehlergrenze miteinander identisch waren. Dies ist in Abb. 19 dargestellt. Es zeigte sich jedoch, daß oberhalb der genannten Wasserbeladung die „aufsteigenden" Werte zwischen −50° C und etwa 0° C niedriger sind als die „absteigenden". Bei 7 MHz macht sich diese Erscheinung erst von 55,6 mg H_2O/g Al_2O_3 und außerdem in geringerem Maße als bei den anderen beiden Frequenzen bemerkbar. Man vergleiche hierzu die Abb. 20 und 21. Diese Hystereseerscheinungen sind am stärksten bei 100 kHz ausgeprägt (vgl. Abb. 20 bis 23), d. h. die von der Hystereseschleife umschlossene Fläche und die Differenz zwischen den bei ab- und aufsteigender Temperatur gemessenen Werten ist bei dieser Frequenz am größten. Abb. 24 gibt ein Beispiel für die Hystereseerscheinungen der tg δ-T-Kurven.

Wie bereits hervorgehoben, verlaufen die ε- bzw. tg δ-a-Isothermen (Abb. 2 bis 5) bei −50 und −60° C etwa von der Wasserzugabe 48,7 mg/g Al_2O_3 an parallel zur Abszisse. Dies ist aber der gleiche Wert, bei dem erstmals Hysterese beobachtet wird. Die differentielle Polarisation ist hier also bei tiefen Temperaturen sehr klein und konstant. Dies besagt, daß die von der genannten Wasserbeladung

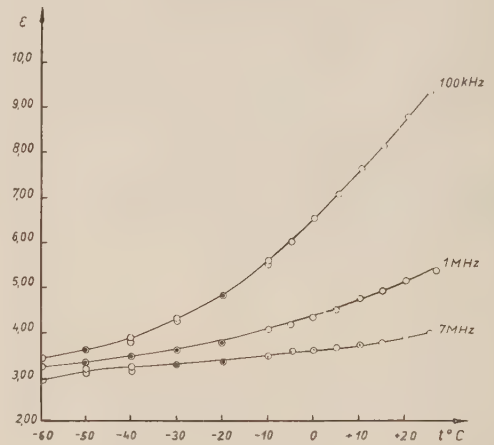


Abb. 19. DK-T-Isosteren des Systems γ-Aluminiumoxyd/Wasser bei ab- und ansteigender Temperatur gemessen. Frequenzen 100 kHz, 1 MHz und 7 MHz. Wasserzugabe: 44,7 mg/g Aluminiumoxyd. ⊙: ab- und ansteigend gemessener Wert sind völlig identisch, die durch zwei Kreise gekennzeichneten Wertepaare sind es innerhalb der Fehlergrenze

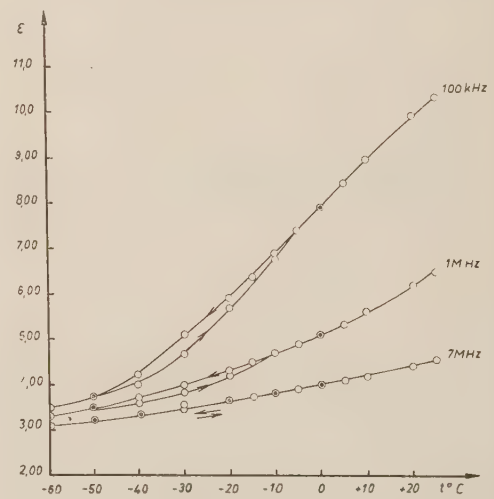


Abb. 20. Wie Abb. 19, jedoch „Hystereseerscheinungen". Wasserzugabe: 55,6 mg/g

an hinzukommenden Wassermolekeln bei tieferen Temperaturen in ihrer Orientierbarkeit so stark eingeschränkt sind, daß sie von uns nicht mehr erfaßt werden. Dieses Verhalten macht sich bei größeren Wasserbeladungen auch bei höheren Temperaturen (−30° C) bemerkbar. Von einer völligen Aufhebung der Orientierungsmöglichkeit dieser Dipole kann jedoch kaum gesprochen werden,

da der Temperaturkoeffizient der DK mit ca. 10^{-2} DK-Einheiten/° C noch um eine Zehnerpotenz über dem der in monomolekularer Schicht sorbierten Molekeln liegt. Dies ersieht man aus den Abb. 12 und 16. Außerdem kann man an den Abb. 19 bis 23 erkennen, daß die DK bei −60° C, wenn

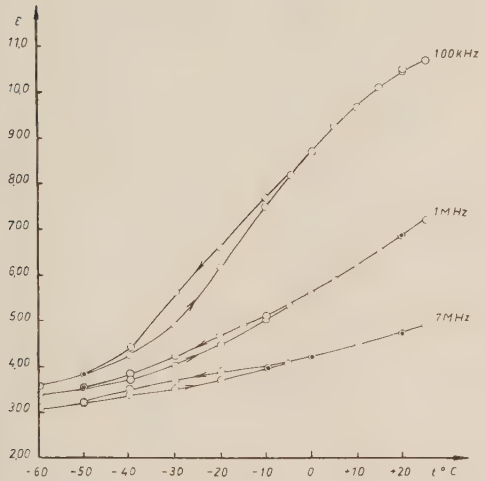


Abb. 21. Wie Abb. 19, Wasserzugabe: 62,3 mg/g

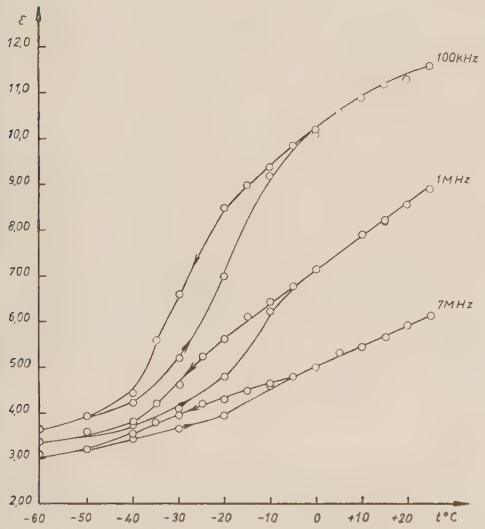


Abb. 23. Wie Abb. 19, Wasserzugabe: 87,6 mg/g

auch nur wenig, so aber doch deutlich erkennbar frequenzabhängig ist, was ebenfalls für eine begrenzte Orientierbarkeit der Wasserdipole spricht. Ferner sei darauf hingewiesen, daß von der Wasserzugabe 24,6 mg/g Al_2O_3 ab (Abb. 24) ein flaches Verlustmaximum zwischen −40 und −60° C auftritt, das mit zunehmender Wasserbeladung nach Temperaturen unterhalb −60° C verlagert wird. Aus dem Verlauf der tg δ-T-Isosteren bei 1 MHz unterhalb −50° C und von 20,6 mg Wasser/g Al_2O_3 an aufwärts (Abb. 18) kann man gleichfalls auf ein unterhalb −60° C gelegenes zweites Verlustmaximum schließen. Dieses zweite Maximum ist von anderen Autoren, wie z. B. von *Rolland*

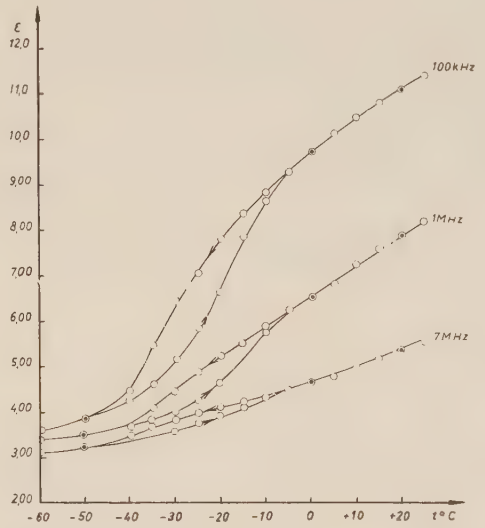


Abb. 22. Wie Abb. 19, Wasserzugabe: 76,7 mg/g

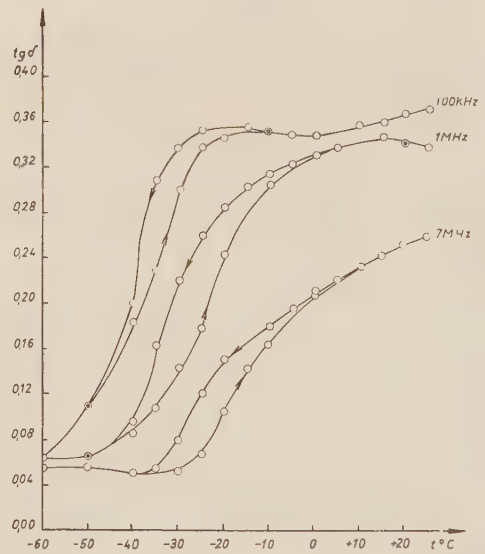


Abb. 24. tg δ-T-Isosteren des Systems γ-Aluminiumoxyd/Wasser bei ab- und ansteigender Temperatur („Hysteresekurven"), Frequenzen: 100 kHz, 1MHz und 7 MHz, Wasserzugabe: 76,7 mg/g

und *Bernard* (65), am System Silicagel/Wasser zwischen −123° C und −70° C bei Frequenzen von 30 Hz bis 100 kHz gefunden worden. Da es jedoch erheblich niedriger ist als das bei höheren Temperaturen gelegene, so ergibt sich auch daraus, daß die Orientierbarkeit der sorbierten Wassermolekeln bei tiefen

Temperaturen recht gering ist. Dies geht selbstverständlich auch aus der niedrigen DK hervor. Kerninduktionsmessungen zwischen -20 und $-50°$ C bei verschiedenen Wasserbeladungen[7]) ergaben, daß die Linienbreite der Protonenresonanz auch bei der Wasserbeladung 200 mg/g Al_2O_3 und $-50°$ C um etwa 1 Zehnerpotenz unter der von Kristallwasser und Eis, allerdings um 5 Zehnerpotenzen über der von flüssigem Wasser liegt. Dies steht im Einklang mit unseren obigen Feststellungen, da die Protonen von Wassermolekeln, welche z. B. als Kristallwasser starr im Gitter angeordnet sind, keine Rotationsfreiheitsgrade besitzen und daher Linienbreiten von etwa 10 Gauss gegenüber 1 Gauss bei unseren Proben ergeben. Das

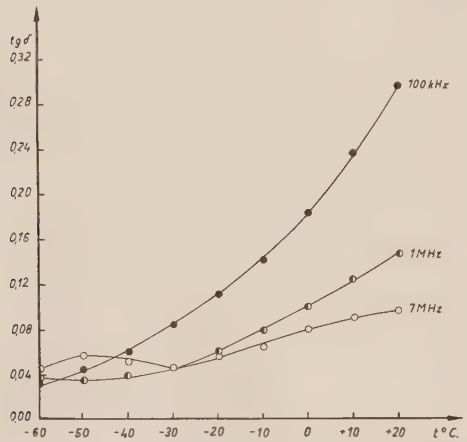


Abb. 25. tgδ-T-Isosteren des Systems γ-Aluminiumoxyd/Wasser, Frequenzen: 100 kHz, 1 MHz und 7 MHz, Wasserzugabe: 24,6 mg/g

„Auftauen" von Rotationsfreiheitsgraden bewirkt nämlich eine merkbare Abnahme der Linienbreite (63). Auch die Kernresonanzmessungen ergeben demzufolge, daß von einem vollständigen „Einfrieren" der sorbierten Wassermolekeln nicht gesprochen werden kann. Wir können also eine recht gute Übereinstimmung zwischen dielektrischen und Kerninduktionsmessungen feststellen.

Hystereseerscheinungen konnten an den von uns untersuchten Proben erst dann beobachtet werden, wenn sie wenigstens auf Temperaturen unterhalb von $-20°$ C bis $-25°$ C abgekühlt worden waren. Je niedriger die Wasserbeladung ist, desto tiefer muß man abkühlen, um beim Wiedererwärmen Hysteresekurven zu erhalten. Die Differenz zwischen den auf- und absteigend gemessenen Werten ist um so größer, je tiefer man im Gebiet von $-20°$ C bis $-50°$ C abkühlt. Bei Abkühlung auf Temperaturen oberhalb von $-20°$ C waren die ab- und aufsteigend gemessenen DK- und tgδ-Werte stets identisch. Die Ursache dieser Hysteresephänomene ist unserer Meinung nach auf Kapillarwirkungen zurückzuführen. Nach *Baker* und *Smith* (64, 65) wird diese DK-Temperaturhysterese auch an unterkühlten glasartigen Flüssigkeiten wie i-Butyl- und i-Amylbromid beobachtet. Ob kapillarkondensiertes Wasser unterhalb von etwa -20 bis $-25°$ C (s. o.) in einen ähnlichen hochviskosen Zustand übergeht, ist uns nicht bekannt. Eventuell spricht hierfür die Tatsache, daß $d\varepsilon/dT$ positiv ist und zwischen -30 und $-40°$ C bei höheren Wasserbeladungen ein steiles Maximum hat (Abb. 12 und 13). Die starke Änderung des Temperaturkoeffizienten beiderseits vom Maximum, vor allem zwischen -30 und $-60°$ C, zeigt, daß dort eine Zustandsänderung stattfindet. Damit ist aber natürlich noch nichts über die Art des Zustandes der sorbierten Molekeln bei tiefen Temperaturen gesagt. Durch die Aufnahme von Dampfdruckisosteren bei abnehmender und ansteigender Temperatur bis zu $-60°$ C sollte hierüber Auskunft zu erlangen sein. Auf alle Fälle kann man aber sagen, daß beim Erwärmen starke zwischenmolekulare Kräfte zu überwinden sind, um die Wassermolekeln wieder in ihren ursprünglichen Zustand vor der Abkühlung zurückzuversetzen. Es sei darauf hingewiesen, daß *Higuti* (31) bei seinen dielektrischen Untersuchungen an Titandioxyd und *i*-Amylalkohol als Sorptiv keine Hysterese nach Temperaturerniedrigung auf $-70°$ C beobachtet hat.

Schlußwort

Am System γ-Aluminiumoxyd/Wasser wurden die scheinbaren DK- und tgδ-Werte zwischen $+25°$ C und $-60°$ C bei den Frequenzen 0,1 MHz, 1 MHz und 7 MHz ermittelt. In Übereinstimmung mit *Waldman*, *Snelgrove* und *Mc Intosh* (32) konnten der beobachtete erste Isothermenknickpunkt dem Übergang von der monomolekularen zur bimolekularen Bedeckung zugeordnet werden. (Dies gilt allerdings nur für die hier verwendeten relativ hohen Frequenzen.)

An Hand der Meßergebnisse und unter Verwertung der Resultate anderer Autoren, vor allem von *Higuti* (31), *Kurosaki* (35), *Kämpf* und *Kohlschütter* (22), wurde eine molekulardynamische Modellvorstellung des dielektrischen Verhaltens sorbierter Molekeln entwickelt. Von grundlegender Bedeutung ist dabei das Verhältnis zwischen der Adsorptionszeit τ und der reziproken Kreisfrequenz $1/\omega$, die die effektive Beobachtungszeit für die

[7]) Wir danken Herrn Prof. Dr. *A. Lösche* für diese wertvolle Anregung sowie für die Überlassung der Apparatur herzlichst. Fräulein *D. Dietze* hat die Kerninduktionsmessungen in dankenswerter Weise ausgeführt.

sorbierten Molekeln darstellt. Für τ gilt die Beziehung $\tau = \tau_0\, e \cdot (\exp. Q/RT)$. Aus der sehr geringen Temperatur und Frequenzabhängigkeit sowohl der DK als auch des $\mathrm{tg}\,\delta$ bis zur Komplettierung der monomolekularen Schicht schließen wir – ebenso wie andere Autoren –, daß die Orientierbarkeit dieser Dipole aufgehoben ist. Die Adsorptionszeit τ der in monomolekularer Schicht sorbierten Molekeln liegt wegen der großen Adsorptionswärme Q oberhalb von 10^{-2} sec. Ist jedoch $\tau \gg 1/\omega$, so sind innerhalb $1/\omega$ nur relativ wenig Molekeln im desorbierten und damit orientierungsfähigen Zustand vorhanden. Dies erklärt die mit steigender Temperatur zunehmende Neigung der DK-T-Isosteren, ebenso wie die mit der Frequenz abnehmende Neigung sowohl der DK-T-Isosteren als auch der DK-Isothermen. Man kann dies mit Hilfe der *Eyring*schen „chemical rate theory" folgendermaßen ausdrücken: Das „Umklappen" eines Dipols in eine neue durch das elektrische Feld begünstigte Gleichgewichtslage erfordert eine Aktivierungsenergie. Diese ist um so größer, je stärker die zwischenmolekularen Wechselwirkungen, in unserem Falle also, je größer die Kräfte zwischen Oberfläche und sorbierten Dipolen und damit also die differentiellen Adsorptionswärmen sind. Je größer die Adsorptionswärme ist, um so geringer ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich der zum „Umklappen" eines Dipols notwendige Energiebetrag auf einer Molekel vereinigt.

Es ergibt sich auf Grund der Lage des 1. Knicks bei niedrigen Frequenzen eine Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen physikalisch adsorbiertem und chemosorbiertem Wasser. Der den ersten Isothermenknick verursachende zweite lineare Kurvenabschnitt wird auf eine erhebliche Zunahme der innerhalb $1/\omega$ verfügbaren orientierungsfähigen Dipole zurückgeführt. Dies ist verständlich, da die Adsorptionswärme Q der zweiten Schicht und damit τ wesentlich kleiner als die der Monoschicht ist. Temperatur- und Frequenzabhängigkeit des zweiten und dritten linearen Kurvenabschnitts, ebenso wie die Lage des zweiten Isothermenknickpunktes, folgen zwanglos aus den obigen Gedankengängen.

Von wesentlicher Bedeutung für das Verständnis der beobachteten Phänomene sind auch die erste und zweite Ableitung der DK nach der Temperatur. Der DK-Temperaturkoeffizient der sorbierten Molekeln ist unter den hier angewandten Bedingungen im Gegensatz zu normalem flüssigem Wasser positiv, so wie man es bei Festkörpern und – in bestimmten Temperaturbereichen – bei viskosen Flüssigkeiten findet. Bei 100 kHz und von Wasserzugaben ab 62 mg/g wird $d^2\varepsilon/dT^2$ negativ. Unter diesen Bedingungen macht sich ein flüssigkeitsähnliches Verhalten der sorbierten Molekeln bemerkbar. Allgemein ist zu sagen, daß immer dann, wenn $d^2\varepsilon/dT^2 \neq 0$ ist, eine Änderung der differentiellen Polarisation und damit der Beweglichkeit oder der Zahl der innerhalb $1/\omega$ orientierbaren Dipole eintritt.

Die nach vollständiger Ausbildung der Monoschicht auftretenden erheblichen dielektrischen Verluste werden mit Hilfe der *Eyring*schen Theorie in gewissem Umfange verständlich. Hiernach hängt die Relaxationszeit exponentiell von der freien Aktivierungsenergie und der Temperatur ab. Für die dielektrische Relaxationszeit wird also der gleiche Ansatz wie für die Adsorptionszeit τ gemacht. Wie die Meßergebnisse zeigen, kann man eine weitgehende Übereinstimmung zwischen diesen beiden Zeiten wenigstens im Bereich der ersten und zweiten Molekelschicht annehmen. Die Abhängigkeit der dielektrischen Verluste von Temperatur, Frequenz und Wasserbeladung lassen sich hiermit zufriedenstellend wiedergeben. Von 48,7 mg H_2O/g Al_2O_3 ab wird beim Aufnehmen der DK-T- und $\mathrm{tg}\,\delta$-T-Isosteren von —60° C an aufwärts Temperaturhysterese beobachtet. Zur Erklärung dieser Erscheinung wird angenommen, daß die kapillarkondensierten Molekeln, nachdem sie durch starke Abkühlung in einen Zustand höherer Ordnung versetzt worden sind, eine Aktivierungsenergie benötigen, um die starken allseitig wirkenden zwischenmolekularen Kräfte zu überwinden und ihre ursprüngliche Beweglichkeit und Orientierungsfähigkeit wieder zu erlangen.

Abschließend möchten wir betonen, daß weitere Untersuchungen dielektrischer und thermodynamischer Art notwendig sind, um die hier gegebenen Deutungen des dielektrischen Verhaltens der sorbierten Wassermolekeln zu stützen oder entsprechend abzuändern. Wir haben daher auch bewußt auf eine detaillierte Diskussion des Verhaltens der dielektrischen Verluste verzichtet, da wir hierzu sowie für die Behandlung anderer theoretischer Fragen die Ergebnisse weiterer z. Z. laufender Untersuchungen abwarten wollen. Hierüber wird demnächst in einer weiteren Mitteilung berichtet werden.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. *H. Staude* und Herrn Prof. Dr. *A. Lösche* für das dieser Arbeit entgegengebrachte große Interesse sowie letzterem für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und der erforderlichen Mittel wärmstens zu danken. Herrn Dr. *H. Winkler* danken wir für zahlreiche anregende Diskussionen. Nicht zuletzt aber sind wir Fräulein *Ch. Settnik* für ihre wertvolle Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Schrifttum

1) *Mills, G. A., S. Weller, S. G. Hindin* u. *T. H. Milliken*, Z. Elektrochem. **60**, 823 (1956).
2) *Brockmann, H.* u. *H. Schodder*, B. **74**, 73 (1941).
3) *Hesse, G., I. Daniel* u. *G. Wohlleben*, Angew. Chem. **64**, 103 (1952).
4) *Prettre, M., B. Imelik, L. Blanchin* u. *M. Petitjean*, Angew. Chem. **65**, 900 (1953).
5) *Hückel, E.*, Adsorption und Kapillarkondensation (Leipzig 1928).
6) *Freundlich, H.*, Handwörterbuch der Naturwissenschaften, 2. Aufl., 1. Bd., S. 42 (Jena 1931).
7) *Zimmerman, I. R., B. G. Holmes* u. *J. A. Lasater*, J. phys. Chem. **60**, 1157 (1956).
8) *Zimmerman, J. R.*, u. *W. E. Brittin*, J. phys. Chem. **61**, 1328 (1957).
9) *Zimmerman, J. R.* u. *J. A. Lasater*, J. phys. Chem. **62**, 1157 (1958).
10) *Winkler, H.*, Kolloid-Z. **161**, 127 (1958).
11) *Winkler, H.*, Maxwell-Ampère Conference, 8. Colloque Ampère Bull. Groupem. Ampère, Fascicule spécial, S. 161 (London 1959).
12) *Winkler, H.*, Dissertation (Leipzig 1960).
13) *Mecke, R.* u. *H. Schill*, Z. Elektrochem. **57**, 270 (1953).
14) *Ebert, G.* u. *G. Langhammer*, Z. physik. Chem. **206**, 385 (1957) und **207**, 27 (1957).
15) *Oehme, F.*, Z. Naturforschg. **10** b, 725 (1955).
16) *de Boer, J. H.*, Angew. Chem. **64**, 563 (1952).
17) *de Boer, J. H., J. M. H. Fortuin* u. *J. J. Steggerda*, Proc. Kon. Akad. Wetensch. B. **57**, 170 (1954) und **57**, 434 (1954), *de Boer, J. H., J. J. Steggerda* u. *P. Zwietering*, Proc. Kon. Akad. Wetensch. **59**, 435 (1956).
18) *de Boer, J. H., J. J. Steggerda, J. M. H. Fortuin* u. *P. Zwietering*, Proc. 2nd International Congress on Surface activity (1957). *de Boer, J. H.*, Angew. Chem. **70**, 385 (1958).

19a) *Hartert, E.* u. *O. Glemser*, Z. Elektrochem. **60**, 746 (1956).
19b) *Glemser, O.* u. *E. Hartert*, Z. anorg. allg. Chem. **283**, 111 (1956).
19c) *Glemser, O.* u. *G. Rieck*, Angew. Chem. **68**, 182 (1956).
19d) *Glemser, O.* u. *G. Rieck*, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 175 (1958).
20) *Kohlschütter, H. W., P. Best* u. *G. Wirzing*, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 236 (1956).
21) *Kohlschütter, H. W.* u. *G. Kämpf*, Z. anorg. allg. Chem. **292**, 298 (1957).
22) *Kämpf, G.* u. *H. W. Kohlschütter*, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 10 (1958).
23) *Kämpf, G.* u. *H. W. Kohlschütter*, Z. Elektrochem. **62**, 958 (1958).
24) *Stöber, W.*, Kolloid-Z. **145**, 17 (1956).
25) *Hauffe, K.*, Angew. Chem. **67**, 189 (1955).
26) *Frenkel, J.*, Z. Physik **26**, 117 (1926).
27) *de Boer, H. J.*, The dynamical character of adsorption (Oxford 1953).
28) *Eyring, H.*, J. Chem. Physics **4**, 283 (1936).
29) *Ebert, G.*, Kolloid-Z. **161**, 129 (1958).
30) *Higuti, J.*, Bull. Inst. Phys. Chem. Research, Tokio **20**, 489 (1941).
31) *Higuti, J.*, Science Rep. Tohoku Univ. (1), **33**, 99 (1949).
32a) *Mc Intosh, R., H. S. Johnson, N. Hollies* u. *L. Mc Leod*, Can. J. Res. B, **25**, 566 (1947).
32b) *Mc Intosh, R., E. K. Rideal* u. *J. A. Snelgrove*, Proc. Roy. Soc. (London), A **208**, 292 (1951).
32c) *Snelgrove, J. A., H. Greenspan* u. *R. Mc Intosh*, Can. J. Chem. **31**, 72 (1953).
32d) *Snelgrove, J. A.* u. *R. Mc Intosh*, Can. J. Chem. **31**, 84 (1953).
32e) *Waldman, M. H., J. A. Snelgrove* u. *R. Mc Intosh*, Can. J. Chem. **31**, 998 (1953).
32f) *Waldman, M. H.* und *R. Mc Intosh*, Can. J. Chem. **33**, 268 (1955).
32g) *Channen, E. W.* und *R. Mc Intosh*, Can. J. Chem. **33**, 172 (1955).
32h) *Benson, G. C., E. W. Channen* u. *R. Mc Intosh*, J. Colloid Sci. **11**, 593 (1956).
32i) *Petrie, G. E.* u. *R. Mc Intosh*, Can. J. Chem. **35**, 183 (1957).
33a) *Kurbatov, L. N.*, Doklady Akad. Nauk. USSR **63**, 557 (1948).
33b) *Kurbatov, L. N.*, J. Phys. Chem. (USSR) **24**, 899 (1950).
34a) *Kamiyoshi, K.*, Science Repts. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A. **2**, 180 (1950).
34b) *Kamiyoshi, K.* Science Repts. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A. **3**, 513 (1951).
35) *Kurosaki, Sh.*, J. phys. Chem. **58**, 320 (1954).
36a) *Freymann, R.*, J. chim. phys. **50**, C 27 bis C 34, (1953).
36b) *Freymann, M.* u. *R. Freymann*, J. Phys. Rad. **15**, 165 (1954). (zusammenfassende Darstellung der Arbeiten von *R. Freymann* und Mitarb. auf dielektrischem Gebiet).
37) *Wheeler, A.*, Catalysis II, S. 105 (New York 1955).
38) *Kubelka, P.*, Kolloid-Z. **55**, 129 (1933); **58**, 189 (1932).
39) *Eberius, E.*, Wasserbestimmung mit *Karl-Fischer*-Lösung, (Weinheim 1958).
40) *Wohlleben, G.*, J. Chromatogr. **1**, 271 (1958).
41) *Tuttle, W. N.*, Proc. I. R. E. **1950**, 23.
42) *Sinclair, P. B.*, Proc. I. R. E. **1940**, 310.
43) *Samal, E.*, Arch. techn. Messen **5**, 350–1.
44) *Lamberts, K.*, Arch. techn. Messen **5**, 354–5.
45) *Gabillard, M. R., P. Grivet* u. *M. Soutif*, Physica **17**, 420.
46) *Weber, K. H.*, Diplomarbeit (Leipzig 1953).
47a) *Ebert, G.*, Diplomarbeit (Leipzig 1956).
47b) *Ebert, G.* u. *G. Langhammer*, Chem. Techn. **9**, 162 (1957).
48) *Ebert, G.*, Maxwell-Ampère Conference, 8. Colloque Ampère (in Bull. Groupement Ampère, Fascicule spécial 1959, S. 161 (London 1959).
49) *Ebert, G.* u. *G. Langhammer*, Bunsen-Tagung 1959, Darmstadt, Z. Elektrochem. **63**, 1011 (1959).
50) *Ebert, G.*, Dissertation (Leipzig 1959).
51) *Debye, P.*, Polare Molekeln (Leipzig 1929).
52) *Fröhlich, H.*, Theory of Dielectrics (Oxford 1949).
53) *Smyth, C. P.*, Dielectric Behaviour and Structure (New York 1955).
54) *Böttcher, C. J. F.*, Theory of Electric Polarisation (Amsterdam 1952).
55) *Müller, F. H.* u. *Chr. Schmelzer*, Erg. exakt. Naturwiss. **25**, 359 (1951).
56) *Hill, N. E.*, Proc. Physic. Soc. **72**, 532 (1958).
57) *Frank, F. C.*, Trans. Farad. Soc. **36**, 440 (1940).
58) *Kauzman, W.*, Rev. Mod. Phys. **14**, 12 (1942).
59) *Holzmüller, W.*, Physik Z. **42**, 456 (1941).
60) *Strutt, O.*, Arch. Elektrotechn. **25**, 715 (1931).
61) *Auty, R. P.* u. *R. H. Cole*, J. Chem. Physics **20**, 1309 (1952).
62) *Kortüm, G.*, Einführung in die chemische Thermodynamik, S. 256 (Göttingen 1949).
63) *Baker, O. W.* u. *C. P. Smyth*, Ann. N. J. Acad. Sci. **40**, 447 (1940).
64) *Böttcher, C. J. F.*, Theory of Electric Polarisation, S. 409 (Amsterdam 1952).
65) *Rolland, M.*, u. *R. Bernard*, C. R. hebd. Sci. **232**, 1098 (1951).
66a) *Oehme, F.*, Mitt. Inst. Entwickl. chem.-physik. Analysenmethoden **1958**/I, 1.
66b) *Oehme, F.*, Z. Naturforschg. **14b**, 779 (1959).

Aus der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Göttingen

Anomalien bei der Ablösung von Kieselsäure von der Oberfläche feinkörniger Siliziumdioxydpulver*)

Von W. Stöber und M. Arnold

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 3. September 1960)

Stellt man aus pulverisiertem Siliziumdioxyd wässerige Suspensionen her, so geht von der Oberfläche der Pulverpartikeln Kieselsäure in Lösung. Die erreichbaren Konzentrationen hängen in komplizierter Weise von der Vorbehandlung des Pulvers, von seiner Korngröße, von der Partikelkonzentration und von der verwendeten

*) Herrn Professor Dr. Dr. *Friedrich Timm* zum 65. Geburtstag gewidmet.

Modifikation des Siliziumdioxyds ab. Bei Zimmertemperatur und in mittleren p_H-Bereichen liegen diese Konzentrationen in der Größenordnung von 10^{-4} Mol/l und überschreiten in keinem Falle eine obere Grenze von etwa $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

Das auffälligste und in der Literatur (1–7) am häufigsten beschriebene Phänomen ist dabei die Tatsache, daß bei einer Wiederholung des Lösungsversuchs an derselben Probe die erstmalig erreichte Kieselsäurekonzentration in der Regel nicht in der gleichen Zeit wieder erreicht wird. Man spricht in diesem Zusammenhang daher von einer erhöhten „Anfangslöslichkeit" bei Siliziumdioxydpulvern, und im Schrifttum werden verschiedene z. T. widersprüchliche Ursachen dafür angegeben.

Einer der augenfälligsten Widersprüche besteht zwischen den Folgerungen, die einerseits *Ritchie* und Mitarbeiter (4–6) und andererseits *Holt* und *King* (9) aus ihren Messungen zogen. Während die Arbeitsgruppe um *Ritchie* folgerte, daß auf allen SiO_2-Modifikationen eine gestörte, leichter lösliche Oberflächenschicht von mehr als 200 Å Dicke vorhanden sei, behaupteten *Holt* und *King*, nachgewiesen zu haben, daß auf SiO_2-Oberflächen lediglich eine monomolekulare Schicht adsorbierter Kieselsäure vorhanden ist, die eine leichtere Löslichkeit zeigt. Es schien daher angezeigt, das Auflösungsverhalten verschiedener SiO_2-Modifikationen erneut zu überprüfen und eine Klärung dieser Gegensätze anzustreben.

Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Auflösungsversuchen mit besonders sorgfältig hergestellten und untersuchten Fraktionen von Quarz- und Quarzglaspulver durchgeführt.

Als Ausgangsmaterial diente einerseits reinster brasilianischer Bergkristall von der Firma W. C. Heraeus, Hanau, und andererseits ein von der gleichen Firma erschmolzenes Quarzglas. Diese Materialien wurden in innen gummierten Kugelmühlen wochenlang und nur mit sich selbst vermahlen. Danach wurden die erzeugten Pulverpräparate zur Entfernung des Gummiabriebs bei schwacher Rotglut im Sauerstoffstrom abgebrannt und anschließend in einem 10 cm hohen Kunststoffgefäß in Wasser aufgeschwemmt und 24 Stunden lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde der Überstand vom Sediment getrennt und zentrifugiert, während die Aufschwemmung mit dem Sediment wiederholt wurde.

Auf diese Weise wurden als Sediment und als Zentrifugat je zwei Pulver hergestellt, die eine stark unterschiedliche Kornverteilung aufweisen. Das spiegelt sich auch in der spezifischen Oberfläche der Fraktionen wieder, die nach der BET-Methode (10) mit Argon bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs bei allen Präparaten ausgemessen wurde. Für die als Zentrifugat gewonnenen Feinstfraktionen ergaben sich am Bergkristallpulver 9,2 m²/g und am Quarzglaspulver 11,4 m²/g für die spezifische Oberfläche. Dagegen lagen die Werte für die Sedimente bei 2,2 m²/g bzw. 2,0 m²/g.

Als flüssige Phase dienten jeweils 500 ml einer Lösung von 0,9% NaCl und 0,1% $NaHCO_3$ in Wasser. Dies

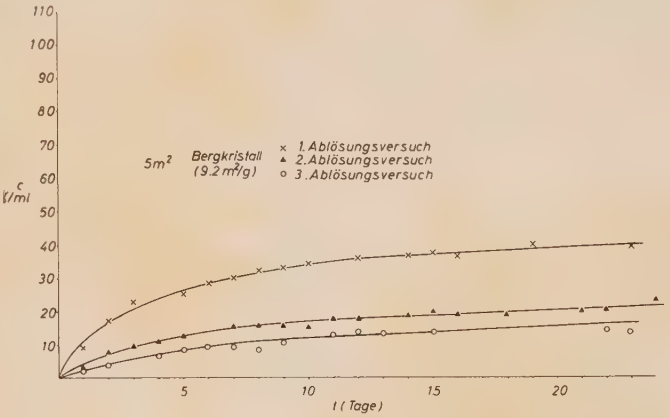


Abb. 1. Aufeinanderfolgende Ablösungskurven am Bergkristallzentrifugat (Einsatz 5 m²/500 ml)

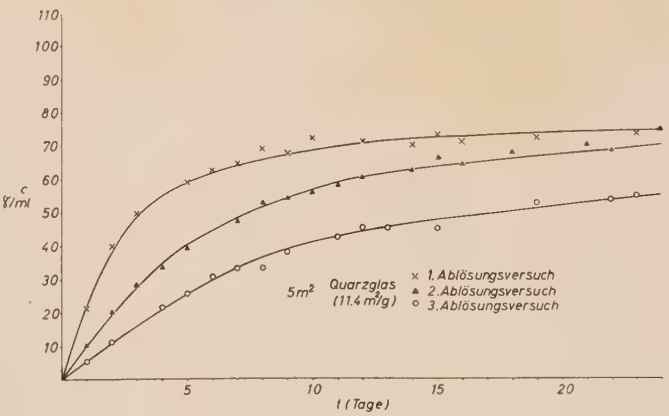


Abb. 2. Aufeinanderfolgende Ablösungskurven am Quarzglaszentrifugat (Einsatz 5 m²/500 ml)

erwies sich als zweckmäßig, um einerseits unkontrollierbare p_H-Verschiebungen bei der SiO_2-Auflösung zu vermeiden (die p_H-Werte lagen auf diese Weise stets dicht bei $p_H = 8{,}3$) und andererseits im Hinblick auf Fragestellungen der experimentellen Silikoseforschung eine gewisse Annäherung an physiologische Verhältnisse zu erreichen.

Bei den Lösungsversuchen wurden nun nicht gleiche Mengen sondern gleiche Gesamtoberflächen von Bergkristall und Quarzglas in die Lösung gegeben und in einer Kunststoffflasche in einem Wasserbad bei 25° C langsam umgewälzt. Auf diese Weise wurden Serienuntersuchungen mit Oberflächeneinsätzen von 45 m², 15 m² und 5 m² durchgeführt. Der Konzentrationsanstieg an molybdataktiver Kieselsäure wurde über etwa 3 Wochen verfolgt und anschließend noch mehrere

Male über den gleichen Zeitraum nach Erneuerung des Lösungsmittels wiederholt aufgenommen. Die Analyse der gelösten Kieselsäure erfolgte durch Entnahme von jeweils 1 ml aus der zu diesem Zwecke zentrifugierten zu untersuchenden Lösung nach der Molybdänblau-Methode (11).

An allen Proben ergab sich eindeutig, daß die Auflösungsgeschwindigkeit an derselben Probe von Versuch zu Versuch abnimmt. Dabei ist die Geschwindigkeit beim Quarz stets geringer als beim Quarzglas. Die Abb. 1 und 2 geben die Ergebnisse zweier repräsentativer Meßserien wieder. Es handelt sich um die 5 m²-Einsätze des Bergkristall- bzw. des Quarzglaszentrifugats, an denen der Ablösungsversuch je zweimal wiederholt wurde. Zwar tritt – besonders beim Quarzglas – beim dritten Versuch die Auflösungskurve noch nicht in einer sich reproduzierenden Form auf, aber offensichtlich kann diese nach weiteren Wiederholungen bald erreicht werden.

Setzt man nun die mit erhöhter Geschwindigkeit in Lösung gegangenen Kieselsäuremengen zu den angebotenen SiO_2-Oberflächen in Beziehung, so erkennt man, daß die von *Holt* und *King* festgestellte monomolekulare Schicht adsorbierter Kieselsäure nicht allein für den leichter löslichen Anteil der Quarz- und Quarzglaspulver verantwortlich sein kann. Bei den Dimensionen der durchgeführten Lösungsversuche reicht sie bei weitem nicht aus, um die vor Erreichen einer reproduzierbaren Auflösungskurve in Lösung gegangenen Mengen von Kieselsäure zu liefern. Offensichtlich trägt daher auch das eigentliche SiO_2-Netzwerk der Pulverpartikeln in merklichem Umfange zum anfänglich schnelleren Anstieg der Kieselsäurekonzentration bei den ersten Lösungsversuchen bei.

Ritchie und Mitarbeiter führen diese Anomalie auf die schon erwähnten gestörten Oberflächenschichten zurück. Sie nehmen an, daß diese bei der Feinvermahlung durch eine Art Polierprozeß in Analogie zu den nach *Beilby* (12) benannten Schichten auf polierten Metall-Einkristallen entstehen. Diese Vorstellung läßt sich jedoch nicht auf das amorphe Quarzglas übertragen. Zumindest bereitet die Annahme, daß auf einer strukturlosen SiO_2-Partikel eine Strukturstörung vorliegt, starke begriffliche Schwierigkeiten.

Tatsächlich läßt sich zeigen, daß die aufgefundenen Löslichkeitserhöhungen eine andere Ursache haben und die allein bei kristallinen Modifikationen möglichen Gitterstörungen hierauf nur von geringem Einfluß sind.

Geht man von der Annahme einer filmähnlichen, multimolekularen gestörten Oberflächenschicht aus, so muß man erwarten, daß die Auflösung dieser Schicht, sofern man nur unter sonst gleichen Bedingungen gleiche Oberflächen zur Lösung anbietet, zu gleichen Konzentrationssteigerungen führt. Das ist aber keineswegs der Fall.

Abb. 3 gibt drei aufeinanderfolgende Ablösungsversuche des 45 m²-Einsatzes des Bergkristallsediments wieder. Man erhält auch hier schrittweise eine Erniedrigung der Lösungsgeschwindigkeit. Stellt man diese Ergebnisse aber den entsprechenden Messungen am Zentrifugat des Bergkristalls (Abb. 4) gegenüber, so zeigt sich ein deutlicher quantitativer Unterschied. Die nach drei Wochen erreichte Konzentration ist bei der

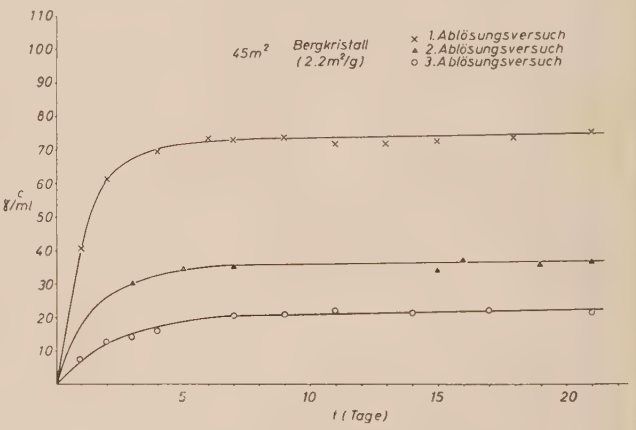


Abb. 3. Aufeinanderfolgende Ablösungskurven am Bergkristallsediment (Einsatz 45 m²/500 ml)

Sedimentprobe nicht nur bereits im ersten Ablösungsversuch geringer, sondern der Abfall beim zweiten und dritten Versuch ist ungleich viel stärker als bei dem Zentrifugat. Derselbe Befund spiegelt sich bei den 5 m²-Einsätzen noch deutlicher wieder (Abb. 1 und 5). Hier liegt die Sedimentprobe bereits beim zweiten Ablösungsversuch nahezu auf einer in der Folge reproduzierbaren Kurve.

Die höher löslichen Anteile bei der Sedimentfraktion verschwinden also viel schneller als bei der Zentrifugatfraktion. Nach den Vorstellungen von *Ritchie* und Mitarbeitern müßte man daher annehmen, daß die gestörte Schicht bei der Zentrifugatfraktion absolut genommen dicker als bei der Sedimentfraktion ist.

Aus den insgesamt in Lösung gegangenen Mengen von Kieselsäure bei den 5 m²-Einsätzen läßt sich diese Schichtdicke sogar ungefähr ausrechnen. Sie beträgt danach beim Zentrifugat mindestens 30 Å, bei der

Sedimentfraktion aber nur höchstens 12 Å, Im Gegensatz hierzu stellten aber *Dempster* und *Ritchie* (6) durch Differentialthermoanalysen am Quarz fest, daß bereits nach kurzer Mahldauer (weniger als 1 h) trotz später fortschreitender Kornverkleinerung eine ziemlich konstante Maximaldicke der gestörten Schicht erreicht wird. Sie erhielten hierfür Werte von 1100 bis 1500 Å. Daraus folgt offensichtlich, daß sich die DTA-Messungen nicht mit den vorliegenden Ergebnissen über das Auflösungsverhalten koordinieren lassen, und es er-

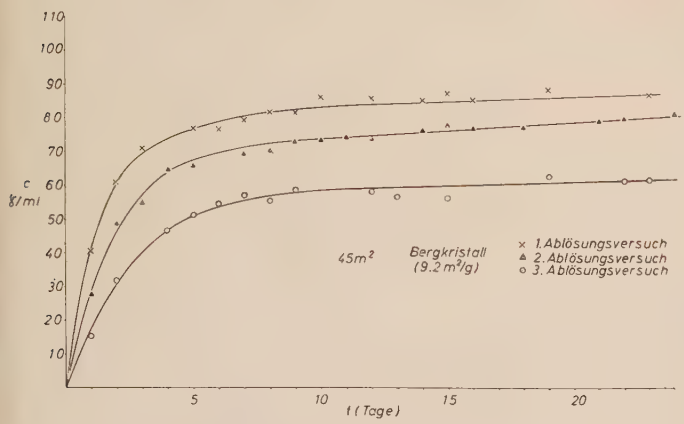


Abb. 4. Aufeinanderfolgende Ablösungskurven am Bergkristallzentrifugat (Einsatz 45 m²/500 ml)

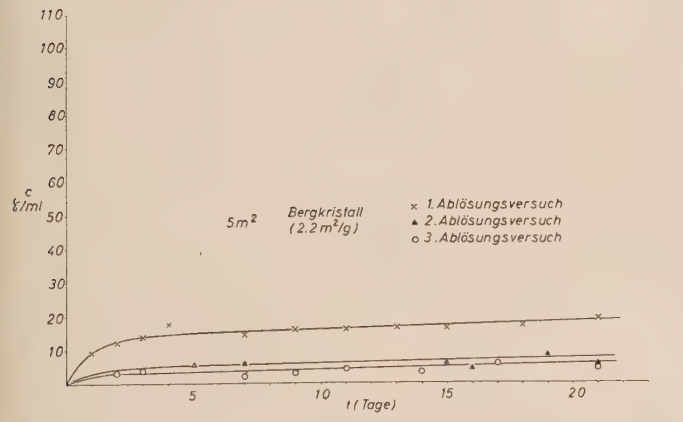


Abb. 5. Aufeinanderfolgende Ablösungskurven am Bergkristallsediment (Einsatz 5 m²/500 ml)

scheint daher naheliegender, die Unterschiede zwischen den verschiedenen Fraktionen zunächst einmal auf die verschiedenartige Korngrößenverteilung zurückzuführen.

Hierzu sei daran erinnert, daß unterhalb gewisser Kornabmessungen der Lösungsdruck einer Partikel mit sinkendem Durchmesser erheblich ansteigen kann (*Thomson-Gibbs*-Effekt), so daß in einem Gemisch verschiedener Partikelgrößen die kleinsten Partikeln – sofern sie nur genügend klein sind – bis zu ihrem Verschwinden eine höhere Löslichkeit bzw. Lösungsgeschwindigkeit liefern als die großen Teilchen. Derselbe Effekt tritt außerdem nicht nur an kleinsten Partikeln auf, sondern auch an gröberen Teilchen an den Stellen entsprechend kleiner Krümmungsradien. Die für die Dampfdruckerhöhung kleiner Tröpfchen abgeleitete *Thomson-Gibbs*sche Gleichung gestattet es, nach sinngemäßer Übertragung auf Lösungsvorgänge die Größe des Effektes an SiO_2-Pulvern ungefähr abzuschätzen. Mit der Dichte ϱ, der Molmasse M, der thermischen Energie RT, der Grenzflächenspannung σ und dem Teilchendurchmesser D gilt näherungsweise für die relative Löslichkeitserhöhung

$$\frac{\Delta c_s}{c_s} = e^{\frac{4\sigma M}{\varrho D RT}} - 1 .$$

Nach *Axelson* und *Piret* (13) beträgt die Oberflächenspannung am Quarz im Mittel 980 dyn/cm. Die Benetzungswärme des Quarzes wird von *Zettlemoyer* (14) mit 564 dyn/cm angegeben.

Mit der Differenz dieser Werte als Grenzflächenspannung σ errechnet sich dann bei Partikeln von 0,1 μ Durchmesser bereits eine Löslichkeitserhöhung um etwa 20%. Mit sinkendem Partikeldurchmesser nimmt diese Abweichung exponentiell zu und erreicht z. B. bei 0,01 μ eine Erhöhung von rund 500%.

Nun kommen aber nachweislich Teilchen der fraglichen Größenordnungen bei vermahlenem Siliziumdioxyd selbst bei relativ groben Präparaten vor, und ebenso läßt sich zeigen, daß die Bergkristallpartikeln ausgeprägt scharfe Bruchkanten und Ecken haben. Um diesen Nachweis zu erbringen, wurden für das Elektronenmikroskop verschiedene Aufnahmepräparate der Pulver auf dem Objektträger im Vakuum mit Kohlenstoff bedampft und das SiO_2 anschließend mit Flußsäure weggelöst. Die Kohlenstoffhüllen sind dann im Gegensatz zu den unbehandelten SiO_2-Partikeln für den Elektronenstrahl durchlässig und gestatten so die Erkennung der adhärierenden Feinstanteile und der Oberflächenstrukturierung. An dem relativ grobkörnigen Bergkristallsediment lassen sich auf diese Weise eine erhebliche Anzahl an den groben Partikeln adhärierender Teilchen von weit weniger als 0,1 μ Durchmesser erkennen. Abb. 6 gibt z. B. eine Aufnahme mit einem besonders stark belegten Teilchen wieder. Abb. 7 ist eine Aufnahme aus dem gleichen Sediment.

Sie zeigt anschaulich, welch scharfkantige Gebilde im Quarzstaub auftreten. Die gut zu erkennenden scharfen Spitzen und Stufen lassen berechtigte Zweifel an der Vorstellung aufkommen, daß hier an der Oberfläche eine durch eine Art Poliervorgang erzeugte homogene mindestens 0,02 μ dicke amorphe Schicht vorliegen soll. Entsprechend fand auch *Heavens* (8) bei röntgenographischen Untersuchungen an Hand des Auftretens von *Kikuchi*-Linien Indizien dafür, daß auf Quarzoberflächen keine strukturgestörten homogenen Schichten auftreten.

Die gefundenen erhöhten Anfangslöslichkeiten ließen sich nach diesen Befunden also besser durch den *Thomson-Gibbs*-Effekt erklären.

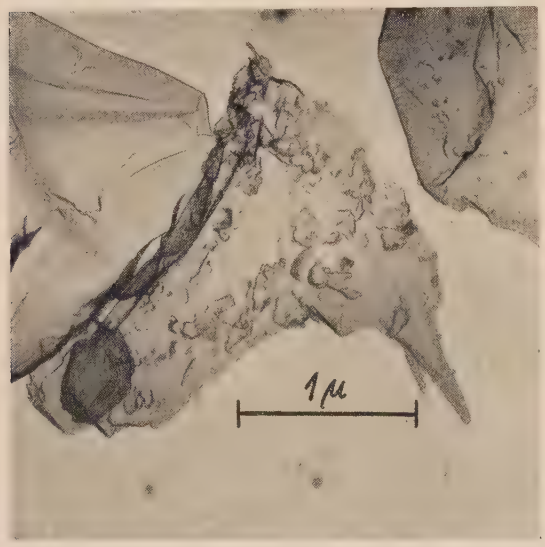


Abb. 6. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Partikel des Bergkristallsediments mit adhärierenden Feinstpartikeln (AEG – Zeiss EM 8/IV, 40 kV)

Zur Überprüfung der Größe des nach dieser Vorstellung zu erwartenden Effektes wurde eine Reihe weiterer Lösungsversuche mit Aerosil, einem äußerst feinteiligen SiO_2-Präparat der Degussa, Frankfurt a. M., angesetzt.

Dieses Präparat hat ein verhältnismäßig enges Teilchengrößenspektrum in der Umgebung eines Mittelwertes von 0,02 μ (spezifische Oberfläche 150 m²/g). Die Auflösung sollte daher bei den vergleichbaren Oberflächeneinsätzen auch gegenüber dem Quarzglaspulver erheblich schneller vor sich gehen. Das ist auch tatsächlich der Fall.

Abb. 8 gibt das Ergebnis der Messungen wieder. Die Lösungsgeschwindigkeit ist offensichtlich so groß, daß selbst eine unter dem Versuch abnehmende Oberfläche kaum noch eine Rolle spielt. Bei dem 5 m²-Einsatz kann z. B. wegen der geringen Einwaage (30 mg) die Sättigungskonzentration der molybdataktiven Kieselsäure nicht erreicht werden. Trotz der zwangsläufig bei der Auflösung stark abnehmenden Oberfläche schreitet aber der Lösungsprozeß dabei bis zur vollständigen Auflösung des Aerosils glatt fort. Abb. 9 zeigt an den Ablösungskurven der 15 m²-Einsätze, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Aerosils die der Zentrifugate von Bergkristall und Quarzglas auch bei deren erhöhter Anfangslöslichkeit deutlich übersteigt.

Während die größere Auflösung des Quarzglases gegenüber dem Bergkristall bei nahezu gleicher Kornverteilung dabei vornehmlich durch den Modifikationsunterschied zu deuten ist, erklärt sich der Unterschied zwischen dem Aerosil und dem Quarzglas, die ja beide amorph sind, mit großer Wahrscheinlichkeit dadurch, daß beim Quarzglas nur ein Teil, beim Aerosil dagegen alle Teilchen dem *Thomson-Gibbs*-Effekt unterworfen sind.

Um die Beteiligung des *Thomson-Gibbs*-Effekts an der erhöhten Anfangslöslichkeit

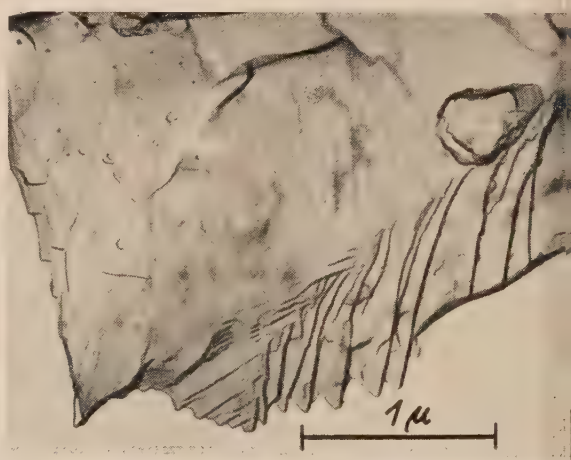


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahme des Randbezirks eines 4μ-Partikels des Bergkristallsediments (AEG – Zeiss EM 8/IV, 40 kV)

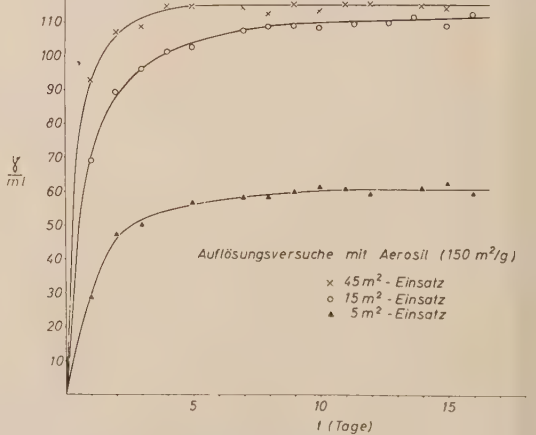


Abb. 8. Auflösungskurven des Aerosils bei verschiedenen Oberflächeneinsätzen

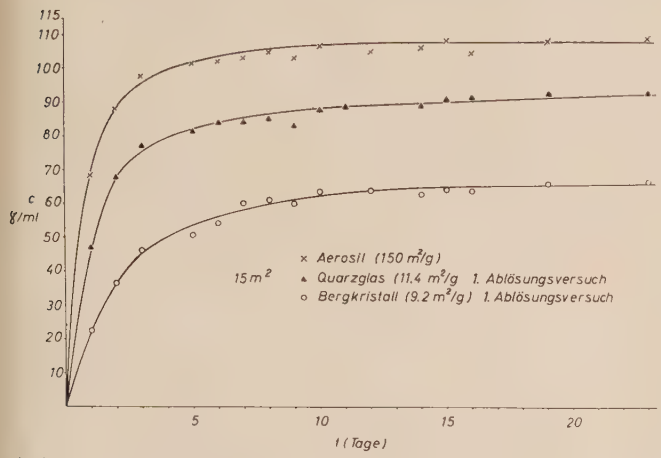


Abb. 9. Vergleich der Ablösungskurven von Aerosil, Quarzglas und Bergkristall (Einsatz 15 m²/500 ml)

der zuerst untersuchten Pulver nun mit Sicherheit behaupten zu können, wurde versucht, einen direkten Nachweis für das Verschwinden kleinster Partikeln der Proben bei den Ablösungsversuchen zu erbringen. Zu diesem Zwecke wurde das Bergkristallzentrifugat vor und nach den Ablösungsversuchen elektronenmikroskopisch auf seine Kornverteilung hin untersucht.

Zur Probeentnahme wurde eine Aufwirbelung des Präparats durch einen elektrostatischen Hochspannungsabschneider, über den noch an anderer Stelle zu berichten sein wird, abgesaugt. Die Präparierung der auf den Objektträgern niedergeschlagenen Pulverpartikeln zur Sichtbarmachung der adhärierenden Feinstanteile wurde in der schon erwähnten Weise durchgeführt. Von den so erhaltenen Präparaten wurden Serienaufnahmen gemacht, mit denen jeweils eine repräsentative Menge von mindestens 6000 Partikeln erfaßt wurde. Diese Partikeln wurden von drei Personen unabhängig voneinander mit dem *Endter*-Teilchengrößenanalysator (TGZ 3) der Firma Zeiss, Oberkochen, ausgemessen. Abb. 10 zeigt einen Ausschnitt aus einer ausgewerteten Aufnahme.

Abb. 11 gibt das Ergebnis der Auszählungen in Form logarithmisch aufgetragener Summenkurven wieder. Die Kurven zeigen eindeutig, daß der Anteil an Teilchen bis über 0,1 μ hinaus erheblich und signifikant durch die Ablösungsversuche abgesunken ist. (Die Überschneidung der beiden Kurven im Bereich oberhalb 0,3 μ dürfte dagegen nicht echt sein. Sie liegt innerhalb der Auszählungsfehlergrenzen, die bei der gewählten Darstellung durch ein entlang den dargestellten Kurven laufendes gleich breites Band angebbar sind.)

Auf Grund dieser Ergebnisse muß man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die erhöhte Anfangslöslichkeit bei feinen SiO_2-Pulvern aus dem *Thomson-Gibbs*-Effekt der im Pulver vorhandenen sehr feinen Partikeln unter 0,1 μ Durchmesser und der scharfen Ecken und Kanten gröberer Partikeln zu erklären ist.

Diese neue Interpretation der erhöhten Anfangslöslichkeit macht die bei der Störschichthypothese unbefriedigende Notwendigkeit entbehrlich, für das Quarzglas eine besondere Oberflächenschicht mit ganz ungewöhnlichen Lösungseigenschaften annehmen zu müssen.

Für den Bergkristall ergibt sich allerdings noch ein zusätzlicher Gesichtspunkt. Da Quarz praktisch nur unter hydrothermalen Bedingungen aus Kieselsäurelösungen entsteht, muß man aus thermodynamischen Gründen erwarten, daß die experimentell zu findende Ablösung von Kieselsäure von der Quarzoberfläche bei 25° C ein irreversibler Prozeß ist, an dem der Quarzkristall als Gleichgewichtspartner praktisch nicht teilnimmt. Für feinvermahlene SiO_2-Kristallformen führten daher frühere Auflösungsversuche zu der Annahme, daß die irreversible Auflösung des Quarzes bis zur vollständigen Beseitigung der festen Phase fortschreiten kann (15, 16). Das kann jedoch nur unter extremen Bedingungen der Fall sein. Wenn dagegen die anomale Löslichkeit des

Abb. 10. Ausschnitt aus einem elektronenmikroskopischen Pulverpräparat zur Teilchengrößenauszählung (AEG – Zeiss EM 8/IV, 40 kV)

Quarzes auf Grund des an den Feinstpartikeln und den scharfen Bruchkanten auftretenden *Thomson-Gibbs*-Effekts durch Auflösung dieser Partien verschwunden ist, so sollte vom Quarz kaum noch Kieselsäure in Lösung gehen.

Van Lier (17) hat durch Extrapolation seiner bei erhöhten Temperaturen durchgeführten Löslichkeitsmessungen am Quarz die Sättigungskonzentration der Kieselsäure gegenüber dem Quarz bei 25° C zu 11 γ/ml errechnet und zugleich die Auflösungsgeschwindigkeit und die zugehörige Aktivierungsenergie abgeschätzt. Für letztere ergab sich ein Wert von 34 kcal/Mol mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $1{,}7 \cdot 10^{-3}\,\gamma m^{-2} d^{-1}$ bei 25° C.

Das bedeutet, daß sich ein echtes Gleichgewicht mit dem Quarz unter den hier innegehaltenen Versuchsbedingungen mit reinem Wasser bei einem 45 m²-Einsatz erst in 2000 Jahren bei 11 γ/ml einstellen würde. Die Lösungsgeschwindigkeit des Quarzes ist also enorm gering, und obgleich der mitgeteilte Wert nur die Größenordnung des Reaktionsablaufs richtig wiedergibt, muß man erwarten, daß innerhalb der Versuchszeiten der hier diskutierten Messungen nur äußerst geringe Kieselsäuremengen einer Ablösung von einwandfrei kristallinem Quarz zugeschrieben werden können.

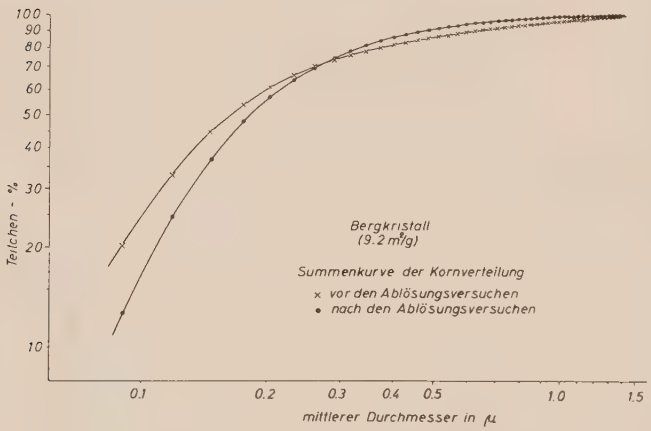


Abb. 11. Summenkurven der Kornverteilungen des Bergkristallzentrifugats vor und nach den Ablösungsversuchen

Die nach zwei Ablösungsversuchen nahezu reproduzierbare Ablösungskurve des Bergkristalls in Abb. 5 stellt daher wahrscheinlich immer noch nicht eine dem reinen Quarz zuzuschreibende Eigenschaft dar. Zwar wird die von *van Lier* errechnete Sättigungskonzentration von 11 γ/ml längst noch nicht erreicht, aber die Auflösungsgeschwindigkeit liegt um rund 4 Zehnerpotenzen über dem angegebenen Wert.

Nun ist zwar bekannt, daß durch Zusatz von Anionen (OH^-, Cl^-) die Hydrolysegeschwindigkeit erheblich vergrößert werden kann (18), es ist aber unwahrscheinlich, daß durch die hier verwendeten Lösungspartner eine derartige Geschwindigkeitserhöhung erzielt werden kann. Hierfür sind wahrscheinlich viel eher die aus densitometrischen (5), differentialthermoanalytischen (6) und röntgenographischen (7) Messungen am Quarz festgestellten Gitterstörungen verantwortlich zu machen, die gegenüber dem intakten Quarzgitter natürlich eine erniedrigte Aktivierungsenergie für die Hydrolyse aufweisen müssen. Die aus solchen Störungen resultierenden Löslichkeitserhöhungen sind aber offenbar gegenüber den dem *Thomson-Gibbs*-Effekt zuzuschreibenden Erhöhungen, die am Quarz und am Quarzglas auftreten, wesentlich geringer. Wegen der extrem geringen Lösungsgeschwindigkeit des Quarzkristalls muß man allerdings annehmen, daß der *Gibbs-Thomson*-Effekt bei Quarzglaspulvern bevorzugt an jenen Partikeln oder Partikelpartien zum Tragen kommt, deren Gitterstruktur gestört ist.

Die Untersuchungen, die noch weiter fortgeführt werden, wurden mit dankenswerter Unterstützung der Bergbauberufsgenossenschaft in Bochum, der Hohen Behörde der Europäischen Gemeinschaft für Kohle und Stahl in Luxemburg und der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Bad Godesberg durchgeführt.

Zusammenfassung

Die bei wässerigen Suspensionen von feinkörnigen Siliziumdioxydpulvern auftretende erhöhte Anfangslöslichkeit des Siliziumdioxyds wurde an amorphen und kristallinen Pulverproben untersucht. Es zeigte sich, daß Kieselsäure mit anfänglich erhöhter Geschwindigkeit in einer Menge in Lösung geht, die größer ist, als man unter der Annahme einer leicht löslichen monomolekularen Schicht adsorbierter Kieselsäure auf der SiO_2-Oberfläche erwarten kann. Es konnte gezeigt werden, daß die erhöhte Anfangslöslichkeit mit dem *Thomson-Gibbs*-Effekt im Zusammenhang steht, durch den eine erhöhte Löslichkeit bei Partikeln unter 0,1 μ Durchmesser und an Bruchkanten und Ecken mit entsprechend scharfem Krümmungsradius bewirkt wird. Die bei der Vermahlung von Quarz teilweise entstehenden Deformationen der Kristallstruktur spielen dabei nur eine untergeordnete Rolle. Sie haben, absolut gesehen, lediglich geringfügige und offenbar nur langsam abklingende Erhöhungen der Auflösungsgeschwindigkeit zur Folge, die vom *Thomson-Gibbs*-Effekt bei weitem überdeckt werden.

Summary

Using samples of amorphous and crystalline materials suspensions of finely ground silica powders in water have been investigated with respect to an initially enhanced solubility of silicic acid. The amount of silicic acid released at an increased rate from the silica surface into solution was found to be much bigger than it is expectable from just a highly soluble monomolecular layer of adsorbed silicic acid existing on the surface of the powder. Evidence has been brought out, that the initially enhanced solubility is related to the *Thomson-Gibbs*-effect, which causes an increase of solubility for particles less than 0,1 μ in diameter and for protruding edges with corresponding radius of curvature. Lattice defects originated during grinding of quartz are less important with respect to the observed initially enhanced solubility. They just cause experimentally a small but only slowly diminishing increase of solubility which is by far superposed by the *Thomson-Gibbs*-effect.

Résumé

A l'aide d'échantillons de matériaux amorphes et cristallins ont été examinés des suspensions des poudres de silice finement moulues en eau. La quantité de l'acide silicique dissous initialement est plus large qu'on ne pourrait supposer par un film monomoléculaire d'acide silicique adsorbé. La solubilité initialement augmentée est en relation avec l'effet *Thompson-Gibbs*, par lequel est causé une solubilité augmentée des particules en dessous de 0,1 μ et aux bords et coins fort prononcé. Les défauts de la structure cristalline produits par le moulage de quartz sont moins importants. Ils ne causent qu'une augmentation insignifiante, qui se reduit très lentement. Evidemment l'effet *Thompson-Gibbs* est prédominant.

Schrifttum

1) *Briscoe, H. V. A., P. F. Holt* und *J. W. Matthews* und *P. M. Sanderson*, Trans. Inst. Min. Metall. **46**, 291 (1937).

2) *King, E. J.*, Occup. Med. **4**, 26 (1947).

3) *Briscoe, H. V. A.* und *P. F. Holt*, Nature **163**, 334 (1949).

4) *Clelland, D. W., W. M. Cumming* und *P. D. Ritchie*, J. Appl. Chem. **2**, 31 (1952).

5) *Clelland, D. W.* und *P. D. Ritchie*, J. Appl. Chem. **2**, 42 (1952).

6) *Dempster, P. B.* und *P. D. Ritchie*, Nature **169**, 538 (1952).

7) *Nagelschmidt, G., R. L. Gordon* und *O. G. Griffin*, Nature **169**, 539 (1952).

8) *Heavens, O. S.*, Acta cryst. **6**, 571 (1953).

9) *Holt, P. F.* und *D. T. King*, J. Chem. Soc. London **1955**, 773.

10) *Brunauer, St., P. H. Emmett* und *E. Teller*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).

11) *Stegemann, H.* und *J. Fitzek*, Beiträge z. Silikoseforschung, Heft 31, 31 (Bochum 1954).

12) *Beilby, G.*, Aggr. and Flow of Solids, vol. 1 (London 1921).

13) *Axelson, J. W.* und *E. L. Piret*, Ind. Engng. Chem. **42**, 665 (1950).

14) *Zettlemoyer, A. C., G. J. Young, J. J. Chessik* und *F. H. Healy*, J. Phys. Chem. **57**, 649 (1953).

15) *Baumann, H.*, Beiträge z. Silikoseforschung, Heft 37, 47 (Bochum 1955).

16) *Stöber, W.*, Kolloid-Z. **147**, 131 (1956).

17) *van Lier, J. A.*, Dissertation (Utrecht 1959).

18) *Friedberg, K. D.*, Beiträge z. Silikoseforschung, 1. Sonderband Grundfragen aus d. Silikoseforschung, 49 (Bochum 1955).

From the Department of Chemistry, University of Exeter (England)

The Effect of the Ionic Environment during Precipitation on the Structure of Hydrous Titanium Dioxide

By S. J. Gregg and M. I. Pope

With 5 figures in 8 details and 1 table

(Received July 25, 1960)

Introduction

The grain structure of a precipitated hydroxide or a hydrous oxide is likely to be greatly influenced by the conditions prevailing during its precipitation, and in particular by the nature and concentration of the ions in the surrounding liquid medium (1, 2). Precipitation occurs as a result of the coagulation of sol particles to give a gel, the structure of which – in particular the specific surface and pore size distribution – will depend largely on the size of the original sol particles and on the way in which they are arranged.

In order to elucidate the problem it appeared desirable to start with a non-ionic material, an alkoxide of a transition metal, and hydrolyse it in a series of solutions of mineral acid of known ionic concentration. Isopropyl and *n*-butyl titanates were selected, since they could be obtained in a high state of purity and readily undergo hydrolysis at room temperature.

Experimental

A series of sulphuric acid solutions of known normality (N, 10^{-1}N, 4×10^{-2}N, 10^{-2}N, 10^{-3}N and 10^{-4}N) were prepared by dilution of a standardised stock solution. One litre of the diluted solution was placed in

a covered beaker and nitrogen passed through with rapid stirring in order to exclude atmospheric carbon dioxide; etc.; 45 ml. of alkoxide was then added dropwise over a period of ca. 25 minutes with continued stirring, when a granular translucent precipitate was formed. The beaker was allowed to stand overnight and the precipitate was then separated by decantation, washed with distilled water and air dried at 27° C. This method of hydrolysis ensures that the concentration of sol particles always remains small.

An additional sample was prepared by hydrolysis with conductivity water in which the sulphate ion concentration was known to be less than one part in 10^9. Unless stated otherwise, the samples referred to in the discussion were prepared from isopropyl titanate.

Attempts to measure, by electrophoresis, the sign of the charge carried by the particles of the sol which resulted from the hydrolysis were not successful, because the sol coagulated too rapidly.

The sulphate content of the samples was determined by a volatilisation method. A weighed portion (ca. 5 g.) was placed in a Mullite tube 24'' long, closed at one end. The tube was heated to 1000° C in a horizontal electric furnace and maintained at that temperature for one hour. The resulting distillate of sulphuric acid was washed into a 250 ml. flask and made up to the mark, and aliquot portions titrated.

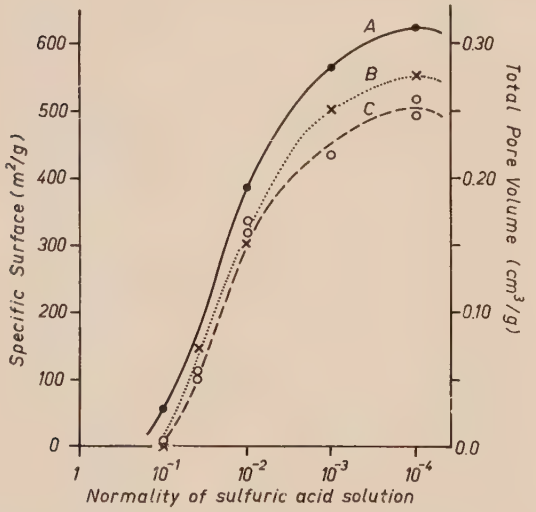


Fig. 1. Curves A and C refer to the specific surface of titania prepared by hydrolysis of n-butyl (Curve A) and isopropyl (Curve C) titanates in various concentrations of sulphuric acid. Curve B refers to the total pore volume of the samples prepared from isopropyl titanate

The specific surface of each sample was calculated from the nitrogen adsorption isotherms, measured gravimetrically (3) by application of the BET procedure (4), assuming the cross-sectional area of a nitrogen molecule to be $16 \cdot 2$ Å^2. The same apparatus was used for the determination of benzene sorption isotherms at $25 \pm 0 \cdot 1°$ C; in all cases the samples were first outgassed to constant weight at 100° C.

Results

The specific surface S of the precipitate from both alkoxides shows a marked dependence on the concentration of acid in the hydrolysing solution. S first increases steeply as the acid concentration falls, but at low concentrations it appears to pass through a maximum value (Fig. 1).

The agreement in area between duplicate batches prepared under identical conditions was good—within a few per cent in the four cases tested (owing to lack of starting materials, duplicates could not be prepared in the remaining cases). Thus isopropyl titanate, hydrolysed with 4×10^{-2}N, 10^{-2}N and 10^{-4}N H_2SO_4 respectively, gave the following pairs of values (m.^{2} g.$^{-1}$): 99 and 110; 316 and 335; 490 and 517; n-butyl titanate hydrolysed with pure water similarly gave 485 and 520 m.^{2} g.$^{-1}$.

As will be noted, both esters gave *lower* values of S with pure water than with the most dilute acid used.

Apart from this value corresponding to pure water, the plot of S against $\sqrt{n}$ (where n is the sulphate ion

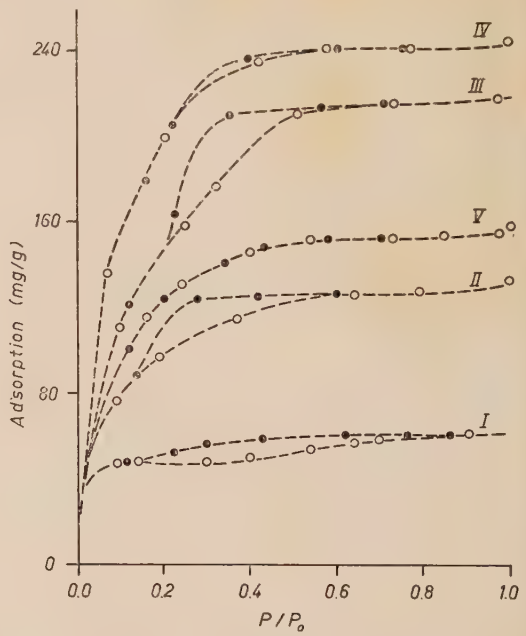


Fig. 2. Sorption isotherms of benzene at 25° C on titania prepared by hydrolysis of isopropyl titanate in various concentrations c of sulphuric acid. – Curve I, 4×10^{-2}N; II, 10^{-2}N; III, 10^{-3}N; IV, 10^{-4}N; V, $< 10^{-9}$N

activity) was found to be a good straight line for samples from both esters (fig. 3). The extrapolated value of S, say S_0, for zero concentration c was 650 m.^{2} g.$^{-1}$ for the series from n-butyl titanate and 530 m.^{2} g.$^{-1}$ for that from isopropyl titanate.

The benzene isotherms measured on the samples from isopropyl titanate (fig. 2) all cut the line p/p_0 at a finite angle, so that the pore volume V can be calculated for each sample by application of the *Gurvitch* relationship (5).

The variation of V with acid concentration is similar to that of S (fig. 1); indeed, the ratio $V:S$ changes

Table 1

Surface properties of samples prepared by hydrolysis of isopropyl titanate

Normality of H_2SO_4 solution used for hydrolysis	10^{-1}	4×10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	$< 10^{-9}$
Sulphate content (mg. g.$^{-1}$)	2.34	0.34	0.19	0.18	0.14	0.00
Specific surface S (m.^{2} g.$^{-1}$)	4.3	110	316	430	517	493
Total pore volume V (cm.^{3} g.$^{-1}$)	—	0.072	0.147	0.247	0.273	0.175
$\frac{V}{10^4 S}$ (Å)	—	6.5	4.7	5.7	5.3	3.6
Surface coverage ($A_{SO_4} = 24$ Å^2)	1.09	0.005	0.0015	0.0004	0.0003	—

remarkably little with the concentration of acid, with the possible exception of the sample prepared with 10^{-1}N acid where V was too small to measure (Table 1).

The sulphate content is small, and except with the highest concentration of acid used (10^{-1}N) is insufficient to cover more than a minute fraction of the surface of the solid with a monolayer of sulphate ions (table 1). It is interesting that the sulphate content is of the same order as that found in industrial titania (6).

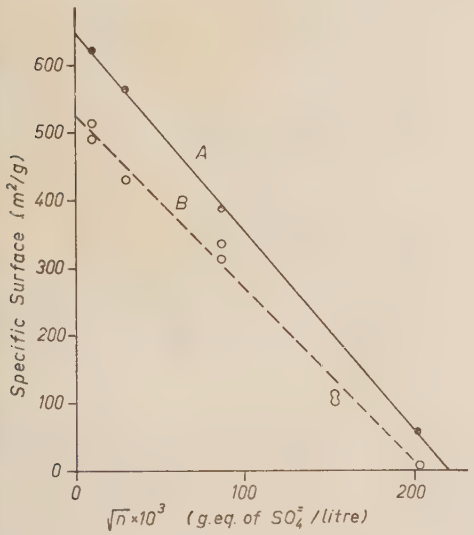


Fig. 3. The specific surface of titania prepared from (A) *n*-butyl and (B) isopropyl titanates plotted against the square root of the sulphate ion activity in the hydrolysing solution

Discussion

One of the most striking features of the results is the relatively small variation in the value of the ratio $V:S$ with acid concentration. Now, as is well known, the value of $V:S$ provides useful information as to pore structure, and for a system of cylindrical pores of fairly uniform size is actually equal to one half of the average pore radius; for pores of more complicated shape, such as the interstices between spherical particles, the ratio still provides a useful approximate measure of average pore width. The present results thus show that whilst both pore volume and specific surface apparently vary over a range of approximately fivefold, the average pore width varies by less than 50%, i. e. to a first approximation it is constant. The approximate constancy of pore width is also demonstrated in the benzene sorption isotherms where the pressure range covered by the hysteresis loop is not very different for different acid concentrations (fig. 2).

The simplest model consistent with these considerations is that in each sample the primary particles are deformed spheres of approximately the same size; such a model is supported by the electron microscopy work of *Icontev* et al. (7) on titania prepared by hydrolysis of titanium tetrachloride. The grains of the solid are then assemblages of these primary particles, varying in compactness with the concentration of acid in the hydrolysing medium. The pores of the solid would then be holes in the assemblages, so that the pore volume V would be approximately proportional to the number of such holes present per gram of solid; the specific surface S would then be the area of those parts of the surface of the particles which comprised the walls of a pore, and again would be approximately proportional to the number of holes per gram of solid. The *ratio* $V:S$ would depend on the *size* of each hole, but not on the number of holes: since the holes represent absent particles, they would all be of approximately the same size so that the value of $V:S$ could remain nearly constant despite considerable changes in the individual values of V and of S.

It is reasonable to suppose that the formation of the precipitate proceeds in two stages: first, particles of titania sol are formed by the hydrolysis reaction, and second these particles aggregate to form a gel. The primary particles of the postulated model would represent the particles of sol, which would thus have approximately the same size independent of the concentration of acid; in other words the concentration of

acid would affect the compactness of the coagulated sol but not the particle size of the sol itself.

On general grounds one would expect the particles of a stable titania sol to carry a positive charge. (The charge could not be determined directly, as already explained). Flocculation would thus be brought about by ions of negative charge, and in the present study, therefore, by sulphate ions; since these are bivalent, the isoelectric point, i. e. the state of minimum stability, should be reached at a concentration of ca. 0.5×10^{-3}N. The maximum area in fig. 1 therefore corresponds to a concentration close to, and possibly almost identical with, the isoelectric concentration. The sample from

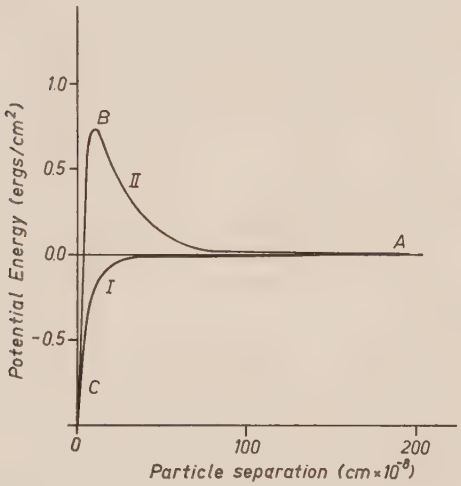


Fig. 4. The total potential energy of interaction of two colloidal particles plotted against the distance between the particles

pure water would then result from the coagulation of sol particles present in an environment where the concentration of potential determining ions (probably H^+) is too low to ensure stability. The samples to the left of the maximum in fig. 1 would then represent sols in which reversal of the charge has begun to set in, until when the hydrolysing medium is $N - H_2SO_4$ the sol has become stabilised by the negative charge (8): no precipitate was formed from this solution even after some weeks.

In terms of this model it remains to discuss why the precipitate becomes more compact as the concentration of negative ions in the hydrolysing solution increases.

The coagulation of sols by concentrations of electrolytes not greatly different from the isoelectric concentration can be considered in terms of the curves of potential energy against particle separation of the *Hamaker-Verwey-Overbeek* treatment (9–11). These curves have the characteristic shape of fig. 4, and represent a superposition of an attraction curve (resulting from *van der Waals* forces) and a repulsion curve due to the ionic charges in the *Gouy-Stern* layer around the particles. At or near the isoelectric point the curve is of Type I, in which there is attraction at all reasonable distances of separation; but at higher concentrations of coagulating ions a curve of Type II would be found, the height of the hump being dependent on the concentration of the ions. A sol in which the conditions produced a curve of Type I is highly unstable since every collision between

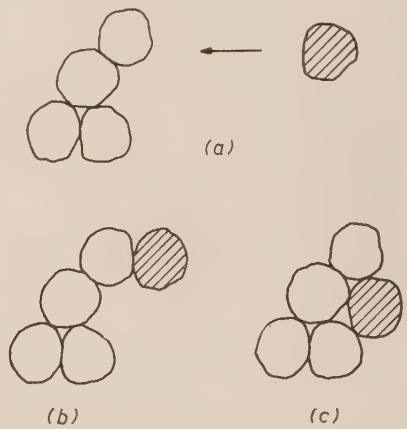


Fig. 5. Collision of a sol particle with a coagulated aggregate of particles. – (a) The particle approaching; (b) the form of the aggregate after slow approach; (c) the form of the aggregate after rapid approach

particles is 'successful', i. e. would lead to adhesion; as the height of the hump increases, the sol becomes progressively more stable since a diminishing proportion of collisions involves particles which have enough kinetic energy to surmount the hump. No quantitative treatment of the region where charge reversal occurs seems to be available, but one would expect that the potential curve would have the general form of Type II, the height of the hump increasing with increase in ionic concentration till it becomes so high (relative to the value of thermal energy $\sim kT$) that very few collisions are 'successful' so that the sol is again stable.

Consider now a sol particle approaching a small group of particles which have already formed an aggregate (fig. 5a). If the system corresponds to potential curves of Type I,

adhesion will immediately occur and the particle becomes part of the aggregate (fig. 5b); but if the curve is of Type II so that there is an energy barrier no adhesion can occur unless the total kinetic energy of the particle plus the aggregate is greater than the height of the barrier. Once the system has surmounted the barrier its state will correspond to points along *BC* in fig. 4. The potential energy, U_P, it possessed at *B* will be progressively reconverted into kinetic energy, U_k, in the degree of freedom corresponding to the direction of collision, and when actual contact occurs, U_k will in turn begin to be converted into energy of deformation, partly elastic (U_e) and partly plastic (U_d), Now the rate of conversion of U_k into U_d is finite and the proportion so converted will depend on the magnitude of U_p. If U_p is small, a large proportion can be converted into energy of plastic deformation and adhesion will ensue; but if U_p is large the proportion will be smaller, and much of the available energy will be changed into the kinetic energy of a sliding or rolling motion of the particle along the 'surface' of the aggregate. The rolling or sliding will cease when the particle reaches a position such as that of the shaded particle in fig. 5c, where its kinetic energy can be absorbed in the deformation of several neighbouring particles. The resulting precipitate will be compact, and the number of holes in the structure (and thus *V and S*) will be relatively small.

Thus at ionic concentrations corresponding to curves of Type II the approaching particles are in effect subjected to a selection process such that only the faster moving particles come into contact; that mechanism of the subsequent adhesion process is such that a compact precipitate is formed. At ionic concentrations corresponding to a curve of Type I, on the other hand, all particles, a majority of which will be moving slowly, will adhere as soon as they collide; the rolling and sliding will be absent for most collisions and an open-structured precipitate (fig. 5b) will be formed. In this connection it is interesting that aerosols [e. g. the aerosol of titania (12) itself] in which the particles adhere on almost every collision, are well known for giving this open type of structure.

The factors involved would appear to be too numerous to permit a quantitative prediction of the relationship between the ionic concentration on the one hand and the specific surface and pore volume of the precipitate on the other; but the linear dependence of S on $\sqrt{n}$, and the fact that S can be reproduced with reasonable accuracy in successive preparations, for a given concentration of acid, both confirm that such a relationship does indeed exist. The extrapolated value of S for zero concentration of acid (fig. 3), viz. 530 and 650, may reasonably be interpreted as the specific surface of the uncoagulated sol; and the particle diameter, l, calculated thence by the usual formula $l = 6/\varrho\, S$ (ϱ = density) assuming spherical particles, then gives the average size of the sol particles. For the isopropyl series this comes out as 29 Å and for the butyl series as 24 Å.

Conclusion. When hydrous titania is produced by hydrolysis of *n*-butyl or isopropyl titanates with aqueous solutions of sulphuric acid, both the pore volume and the specific surface depend markedly on the concentration of the acid. All the precipitates appear to result from the aggregation of sol particles of approximately the same size, the compactness of the aggregates being determined by the concentration of the acid.

Acknowledgement

We wish to thank Laporte Titanium Ltd. for a maintenance grant to one of us (M.I.P.) and for a grant towards the cost of apparatus, and Mr. *J. T. Richmond* for kindly supplying the samples of isopropyl and *n*-butyl titanates.

Summary

Samples of titanium dioxide have been prepared by hydrolysis of alkyl titanates in sulphuric acid solution of differing concentrations. The sulphate content of the resulting precipitate has been determined, and the specific surface and pore volume investigated by sorption methods. The results show that the surface properties of the oxide are determined by the conditions of hydrolysis and subsequent precipitation. It has been found possible to reproduce within a few per cents the surface area and the pore volume of the samples. A model has been put forward to account for the observed phenomena, and an equation relating the specific surface S of the precipitate with the activity n of sulphate ions in the hydrolysing medium has been deduced: $S = S_0 - k\sqrt{n}$ where S_0 and k are constants.

Zusammenfassung

Proben von Titandioxyd wurden durch Hydrolyse von Alkylanaten in Schwefelsäurelösung verschiedener Konzentration präpariert. Die Sulfatgehalte des resultierenden Niederschlags wurden bestimmt und die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen durch Sorptionsmethoden untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß die Oberflächeneigenschaften des Oxydes durch die Bedingungen der Hydrolyse und

die anschließende Fällung bestimmt werden. Es war möglich, die Oberfläche und das Porenvolumen der Proben innerhalb weniger Prozente zu reproduzieren. Es wurde ein Modell entworfen, die beobachteten Phänomene zu erklären, und eine Gleichung abgeleitet, die die spezifische Oberfläche S des Präzipitates mit der Aktivität n der Sulfationen im hydrolysierenden Medium in Beziehung setzt: $S = S_0 - k\sqrt{n}$; S_0 und k = const.

References

1) *Sing, K. S. W.* and *J. D. Madeley*, J. Appl. Chem. **3**, 549 (1953).
2) *Sing, K. S. W.* and *J. D. Madeley*, J. Appl. Chem. **4**, 365 (1954).
3) *Gregg, S. J.*, J. Chem. Soc. **1955**, 1438.
4) *Brunauer, S., P. H. Emmett* and *E. Teller*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
5) *Foster, A. G.*, Proc. Roy. Soc. (A) **147**, 128 (1934).
6) *Latty, J. E.*, J. Appl. Chem. **8**, 96 (1958).
7) *Icontev, E. A.* et al., Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk. **1958**, 1037.
8) *Kruyt, H. R.*, Colloid Science, Vol. I, p. 314 (Amsterdam 1952).
9) *Hamaker, H. C.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **55**, 1015 (1936); ibid., **56**, 3 (1937); **56**, 727 (1937).
10) *Verwey, E. J.* and *J. Th. Overbeek*, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Amsterdam 1948).
11) *Verwey, E. J.*, Physical Chemistry of Surface Films, by *W. D. Harkins*, Ch. 6. (New York 1952).
12) *Latty, J. E.* and *W. C. Clark*, Nature **184**, 49 (1959).

From the Faculty of Science, University of Alexandria, Department of Chemistry, Alexandria, Egypt (U.A.R.)

Conductance of Acidified Stannic Acid Solutions

By Hussein Sadek) and Z. F. Saleeb*

With 3 figures and 6 tables

(Received March 10, 1960)

Introduction

Stiegler (1) observed that a 3% sol of stannic acid showed a gradual change in its specific conductance after peptisation with alkali. In a series of dilutions in the same alkali, the stannic acid-rich solutions showed an intermediate rise in specific conductance, whereas the poorer solutions showed a decrease followed by an increase which continued with decreasing intensity for months. A decrease in the OH^- ion concentration paralleled the rise in conductance. The idea that temporary hydrolysis was the cause of the increased conductance was rejected, for it would require an increase in the alkali concentration, which was contrary to the experimental findings. An increase in the mobility of the colloid ion (calculated to be 3–5 times the original assumed value) followed an increased valence-increased ionisation with progressing peptisation. But this effect would account only in small measure for the higher conductance values. The appearance of new ions in the breakdown of complexes, such as stannyl stannate, especially in the higher dilutions, was also suggested to play a part in the increased conductance.

The experiments of *Wintgen* (2) showed that a considerable portion of the alkali used for peptisation remained in the micelles of stannic acid sols. Conductance and transport number measurements indicated that the micelle ion behaved like an ordinary multivalent ion. However, measurements carried out on SnO_2 sols (3) with SnO_2:Na_2O ratio varying from 2.1 to 1.4 showed a decrease in conductance with increase of the SnO_2 content, probably because of a diminution of the free NaOH. With increase of SnO_2 content the micellar conductance tends to increase probably due to an increase in the migration velocity with an increase in the electric charge due to further adsorption of OH^- ions.

The electric charge on the stannic oxide micelle is negative when the sol is prepared by the hydrolysis of $SnCl_4$ in dilute NaOH solution (3). The relationship between the charge and the coagulating action of electrolytes was studied by *Ghosh* and *Dhar* (4) who concluded that the greater the concentration of the sol, the greater the amount of electrolyte required for coagulation. Electronegative stannic oxide sols were also obtained by warming 2 N d-tartaric acid solution with increasing amounts of SnO_2 (5). Complex ions were first formed causing an increase in conductance. Beyond a certain point the number of such complexes remained constant although the total number of the molecules increased. However, a positively charged sol was obtained by *Guéron* (6) by the hydrolysis of $SnCl_4$ in dilute solutions. The micelle formed was made up of a granule of hydrated SnO_2, free from Cl^- ions, and surrounded by a liquid film containing Cl^- ions as the negative component of the double layer. The ultrafiltrates or centrifuged solutions were found to contain few $SnCl_4$ moles, but large quantities of $SnCl_6^{--}$ ions (7). The sol was, therefore, positively charged and stabilised by Sn^{+4} ions.

The isoelectric point of hydrated stannic oxide sols was considered by *Dey* and *Ghosh* (8) to correspond to an alkali concentration of 10^{-4} M. However, *Aditya* and *Ghosh* (9) observed that a stannic oxide which is negatively charged in water becomes positively charged in the presence of acid. The extent of adsorption depends on the anions and the H^+ ion activity of the system.

In a previous paper (10), it was concluded that when sodium stannate solution with varying rations of Na_2O:SnO_2 from 1:0.4 to 1:1.1 were added to a constant quantity of HCl so that the p_H was always less than 1, equilibrium is established between colloidal and insoluble stannic acid in each case, as shown by ultrafiltration experiments. Moreover, potentiometric titrations of the sodium stannate solutions showed that H^+ ions were adsorbed on the surface of the micelles.

*) Present address: Chemistry Department, Faculty of Science, Khartoum University, Khartoum, Sudan.

In the present paper the conductance of these highly acidified solutions was measured (and some electrophoretic mobility experiments were conducted) to throw more light on the nature of these solutions.

Experimental

I. Preparation of Materials

1. *Pure hydrated stannic oxide.* This oxide was obtained by acidifying with conc. HCl, while stirring, a solution of commercial sodium stannate (*Riedel de Haën* product) after removal of any insoluble impurities by filtration. The gelatinous precipitate of stannic oxide was washed by decantation several times with distilled water and filtered when washings were Cl^- ion-free.

2. *0.4 N HCl.* A stock solution was prepared by dilution of the constant boiling acid. The normality of the acid was frequently checked by titration against A.R. sodium carbonate.

3. *Sodium Stannate Solutions.* A stock solution of 0.2 N NaOH, was prepared from a saturated carbonate-free solution by dilution and standardised against standard HCl solution. To 500 ml. of the alkali various quantities of the pure stannic oxide were added in a paraffin wax-lined flask and left overnight out of contact with air. Each solution was then quantitatively transferred with distilled water and diluted to mark in a litre measuring flask. Thus 0.1 N NaOH solutions containing varying proportions of stannic oxide were obtained. They were analysed for their alkali and SnO_2 contents. Solutions with the following ratio $SnO_2/Na_2O = R = 0.4, 0.6, 8, 1.0$ and 1.2 were obtained. These solutions will be designated as solutions I, II, III, IV, V and VI, respectively. Admixtures of these solutions with hydrochloric acid were prepared by adding 25, 30, 35 and 40 ml. proportion of the sodium stannate solutions to 50 ml. of 0.4 N HCl and the solution diluted to 100 ml. in a measuring flask. These solutions are designated on the figures by *A*, *B*, *C* and *D* respectively.

II. Conductance Measurements

The conductance of the different solutions was measured in a pyrex glass cell of the flask type. The platinum electrodes were 16 cm. apart and about 1 cm^2 each. Thick copper wires amalgamated at their ends served to connect the cell to a *Metrohm* bridge type 144. The measurements were made in a thermostat adjusted at $25 \pm 0.05°$ C. The cell constant was determined with three solutions of A.R. potassium chloride in conductivity water ($10^6 \varkappa = 4.34$), using the conductance data of *Shedlovsky* et al. (11). The cell constant was found to be 18.107 ± 0.002.

Results and Discussion

Tables 1 to 4 show the variation of the specific conductance of the different acidified sodium stannate solutions with time. The specific conductance of the corresponding NaOH – HCl admixtures is also given at the head of each table and denoted by $\varkappa°$. It can be readily seen from these tables that the conductance of almost all the solutions reached a constant value within 2 to 4 hours of admixing, after which it remained constant up to 96 hours in some cases. The duration of the maximum time of observation is evidently dependent on the relative stability of the solutions which decreased with increase of SnO_2 content. Fig. 1 shows the variation of the specific conductance of the solution, measured after 2 hours, with the concentration of SnO_2. The conductance drops gradually with increase in SnO_2 content and then it passes through a maximum, the position of which seems to depend on the

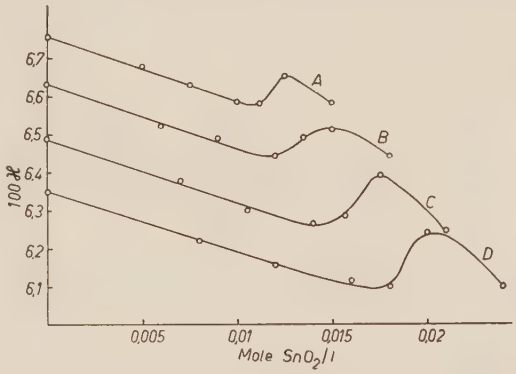


Fig. 1. Variation of the specific conductance with SnO_2 content in HCl solutions

concentration of SnO_2. With the exception of these maxima the behaviour of highly acidified sodium stannate is quite similar to the acidified solutions of sodium silicate (12). The decrease in conductance parallels the adsorption of H^+ ions from solution (9). The presence of the maximum in the conductance curve requires a closer study of these systems. The question which imposes itself in this

Table 1

Conductance of sodium stannate-hydrochloric acid mixtures prepared by the addition of 25 ml. of 0.1 N alkali to 50 ml. 0.4 N HCl and diluted to 100 ml.
$100 \varkappa° = 6.756$

	Soln. I + HCl	Soln. II + HCl	Soln. III + HCl	Soln. IV + HCl	Soln. V + HCl	Soln. VI + HCl
R	0.4	0.6	0.8	0.9	1.0	1.2
[SnO_2] milli-mole	5.0	7.5	10.0	11.2	12.5	15.0
Time (hrs.)			100 $\varkappa$			
0.5	6.632	6.584	6.513	6.536	6.632	6.560
2	6.681	6.632	6.584	6.584	6.657	6.584
4	6.681	6.657	6.608	6.608	6.681	6.584
6	6.681	6.657	6.608	6.608	6.681	6.584
8	6.681	6.657	6.632	6.632	6.680	6.584
24	6.680	6.657	6.657	6.632	6.706	6.584
48	6.680	6.657	6.657	6.632	6.706	6.584
72	6.680	6.660	6.657	6.632	6.706	6.600
96	6.680	6.660	6.657	6.633	6.706	6.600

Table 2

Conductance of sodium stannate-hydrochloric acid mixtures prepared by the addition of 30 ml. of 0.1 N alkali to 50 ml. 0.4 N HCl and diluted to 100 ml.
$100\ \varkappa^\circ = 6.532$

	Soln. I + HCl	Soln. II + HCl	Soln. III + HCl	Soln. IV + HCl	Soln. V + HCl	Soln. VI + HCl
R	0.4	0.6	0.8	0.9	1.0	1.2
$[SnO_2]$ millimole	6.0	9.0	12.0	13.5	15.0	18.0
Time (hrs.)			$100\ \varkappa$			
0.5	6.466	6.460	6.398	6.443	6.490	6.421
2	6.513	6.490	6.443	6.490	6.510	6.443
4	6.536	6.490	6.466	6.490	6.536	6.443
6	6.510	6.510	6.466	6.490	6.539	6.443
8	6.510	6.510	6.466	6.510	6.536	6.443
24	6.513	6.530	6.513	6.510	6.550	6.443
72	6.513	6.530	6.513	6.510	6.550	6.443

Table 3

Conductance of sodium stannate-hydrochloric acid mixture prepared by the addition of 35 ml. of 0.1 N alkali to 50 ml. 0.4 N NCl and diluted to 100 ml.
$100\ \varkappa^\circ = 6.490$

	Soln. I + HCl	Soln. II + HCl	Soln. III + HCl	Soln. IV + HCl	Soln. V + HCl	Soln. VI + HCl
R	0.4	0.6	0.8	0.9	1.0	1.2
$[SnO_2]$ millimole	0,9	10.5	14.0	15.7	17.5	21.0
Time (hrs.)			$100\ \varkappa$			
0.5	6.265	6.243	6.222	6.265	6.389	6.201
2	6.368	6.300	6.265	6.287	6.443	6.243
4	6.398	6.287	6.287	6.309	6.443	6.243
6	6.398	6.287	6.287	6.309	6.443	6.243
8	6.398	6.309	6.300	6.331	6.443	6.243
24	6.398	6.321	6.331	6.331	6.466	6.243
48	6.398	6.331	6.331	6.331	6.490	6.243
72	6.398				6.490	

Table 4

Conductance of sodium stannate-hydrochloric acid mixtures prepared by the addition of 40 ml. of 0.1 N alkali to 50 ml 0.4 N HCl and diluted to 100 ml.
$100\ \varkappa^\circ = 6.353$

	Soln. I + HCl	Soln. II + HCl	Soln. III + HCl	Soln. IV + HCl	Soln. V + HCl	Soln. VI + HCl
R	0.4	0.6	0.8	0.9	1.0	1.2
$[SnO_2]$ millimore	8.0	12.0	16.0	18.0	20.0	24.0
Time (hrs.)			$100\ \varkappa$			
0.5	6.158	6.103	6.076	6.096	6.179	6.076
2	6.222	6.158	6.118	6.103	6.243	6.096
4	6.222	6.179	6.158	6.158	6.243	6.103
6	6.222	6.179	6.179	6.158	6.243	6.103
8	6.243	6.201	6.179	6.179	6.243	6.138
24	6.243	6.222	6.222	6.179	6.287	6.138
48	6.243	6.222	6.243	6.200	6.222	6.138

situation is whether the presence of the maximum is a specific property dependent on the nature of the acidifying acid. Another problem which presents itself is the possibility of the variation of the size of the micelles as the SnO_2 content increases.

To answer these questions, conductance experiments were carried out using perchloric or tartaric acid as the acidifying agent. It is quite remarkable to find that with $HClO_4$ the conductance curves possessed the same maxima at the same concentration of SnO_2 as those when HCl is used, as shown in fig. 2. With 0.4 N tartaric acid, however, the specific conductance increases with increase of SnO_2 content, and then begins to decrease and tends to rise again, fig. 3, at the same concentrations of SnO_2.

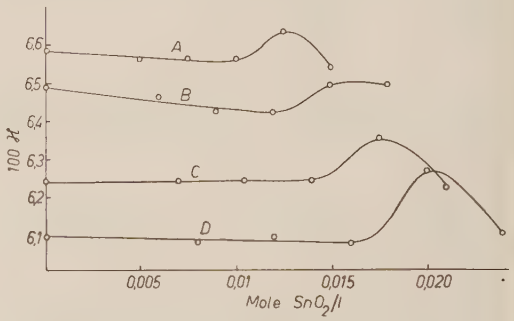


Fig. 2. Variation of the specific conductance with SnO_2 content in $HClO_4$ solution

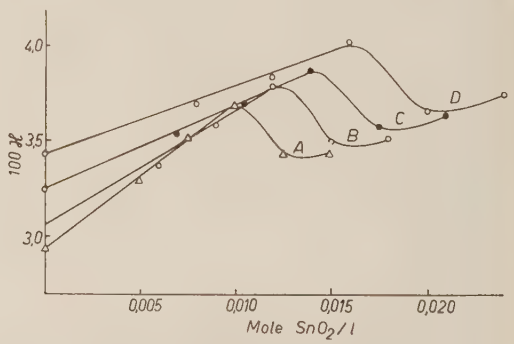


Fig. 3. Variation of specific conductance with SnO_2 content in tartaric acid solution

It is known that the electric charge on the micelles is positive in the case of HCl (9) and probably so in the presence of $HClO_4$, since the behaviour of the conductance curve is quite similar to that of HCl. However, the micelles possess a negative charge when tartaric acid is used as the acidifying agent (5). The increase in the specific conductance with increase in the SnO_2 content could be ascribed to either or both of two effects. Firstly, as the concentration of SnO_2 increases, the number of charged micelles increases and their contribution to the conductance becomes higher. Secondly, with a negatively charged micelle, the charging ions would be in this case, the

tartrate ion, leaving in solution the more mobile H^+ ions. The latter view is in accord with *Dumanskii* and *Kniga*'s idea that complex formation is the first stage of the interaction between the two acids.

The experiments of *Jander* and co-workers (13) showed that during the acidification of alkali stannate, the stannic acid residue is decomposed into particles of different sizes. Thus, in 0.6 N HCl, they obtained particles which had extremely small diffusion velocity with a mean molecular weight of 12000. It is quite possible that, during the interaction of HCl and sodium stannate, two simultaneous reactions are taking place, namely, the adsorption of H^+ ions causing the initial drop in conductance and rise in p_H, and the aggregation of the particles to higher polymers under the prevailing conditions of p_H, concentration of SnO_2, and the nature of the acidifying agent used. The formation of higher aggregates was shown in the previous study (9), where the percentage of colloidal stannic acid retained by a cellophane ultrafilter was found to increase with increase of SnO_2 content. The conductance would, accordingly, continue to decrease so long as adsorption sites are offered by the growing units. When the particles become sufficiently large, their specific surface area decreases tending to minimise the adsorption capacity of the colloid. The same effect can also be visualised if the particles coalesce. Moreover, in the coagulation process some of the adsorbed ions become desorbed. This effect would tend to increase the conductance at this stage of the interaction. A similar observation was observed during the coagulation of kaolin (14). Also *Muttoné* and *Pauli* (15) found that on increasing the colloid equivalent (m_{Al}/a_{Cl}) in an Al_2O_3 sol by heating, the activity of the opposite ion decreased and that the mobility decreased to a minimum and then tended to rise. They attributed this particular behavior to the formation of secondary particles.

The fact that the specific conductance begins to decrease after attaining a maximum may be due to the breakdown of the large particles. The nature of the SnO_2-rich solutions requires a special study.

In order to clarify our views three determinations of the electrophoretic mobility of the SnO_2 micelles were conducted around the minimum point in the conductance curve.

An apparatus similar to that of *Burton* (16) was used. The essential modification on that design is the presence of a stopcock with a large bore in each limb of the U-tube. In this way a sharp boundary could be easily set up between the colloidal solution below the stopcock and the ultrafiltrate solution filling the limb of the U-tube from above. As an anode a pure silver coil of diameter 2 mm. was used. A small glass pipe-form tube containing a small quantity of pure mercury and covered with few crystals of copper sulfate served as a cathode. A travelling microscope accurate to 0.01 mm was used to follow the movement of the boundary. The Zeta potentials were calculated by the *Schmoluchowski*'s equation.

$$\mu = \frac{HD}{4\pi\eta},$$

where μ is the mobility, H is the potential gradient, D is the dielectric constant and η is the viscosity of the solution. Table (5) summarises the results of these experiments carried out at 25° C.

Table 5

Experiment No.	1	2	3
$[SnO_2]$ millimole litre^{-1}	12.0	16.0	20
η millipoise	9.26	9.10	9.05
μ cm volt^{-1} sec ^{1}	2.75×10^{-4}	2.41×10^{-4}	3.28×10^{-4}
ζ mv	119	105	142

These experiments carried out on solutions, denoted by D in fig. 1, around the minimum indicated a positive charge on the SnO_2 micelle. It is quite evident from table 5 that the change in conductance in that region is due to a change in mobility of the micelles accompanied by a change in charge of the micelles. It can also be noted that the variation of the mobility and Zeta-potentials is in the same direction as that of the conductance.

The values of the Zeta-potentials calculated from the mobility measurements require further comment. A comparison with the behaviour of acidified sodium silicate or with powdered silica in acid medium seems to be necessary. Our experiments with acidified sodium silicate in the region where the low molecular silica is stabilished in solution (p_H 2–3) indicated that silica does not move in the electric current (12) when subjected to electrolysis in a *Hittorf* apparatus. However, the measurements of *Benton* and *Elton* (17) on the conductance of hydrochloric acid solution containing suspended ground fused silica (with surface area $6\,9 \times 10^3$ cm^2/g) indicated that the Zeta-potentials are negative and vary from $-$ 90.5 to $-$ 135.9 mv. in 2×10^{-3} and 2×10^{-5} N solution respectively. The behaviour of stannic acid is, therefore, quite contrasting to that of silica whether in a low molecular form or as a higher aggregate.

Furthermore, in order to verify the idea of adsorption of H^+ ion from solution,

dilution experiments were conducted. It is also expected that on dilution of a given admixture of alkali stannate and HCl, the adsorbed H^+ ion should be desorbed. As a consequence, there will be a point at which the specific conductance of the diluted solution becomes equal or closely approaches the conductance of the corresponding solution void of SnO_2 at the same dilution. This expectation is justified by the data given in table 6.

Table 6

Conductance of sodium stannate (or hydroxide)-hydrochloric acid mixtures prepared by the addition of 30 ml. of 0.1 N alkali to 50 ml. 0.4 N HCl and diluted to 100 ml.

No. of Dilutions	NaOH + HCl	Soln.I. + HCl	Soln.II + HCl	Soln.III + HCl	Soln.IV + HCl
			100 $\varkappa$		
1	6.632	6.466	6.443	6.298	6.560
2	3.436	3.378	3.384	3.372	3.436
4	1.766	1.749	1.749	1.744	1.766
8	0.889	0.889	0.888	0.888	0.896
16	0.454	0.454	0.453	0.451	0.459
32	0.230	0.230	0.231	0.231	0.232

Summary

The conductance of sodium stannate solutions containing varying quantities of SnO_2, was measured after admixing to hydrochloric acid. The conductance drops as the SnO_2 content increases and then passes through a maximum, the position of which depends on the concentration of stannic oxide in the solution. The drop in conductance is due to adsorption of H^+ ions from solution. The presence of the maxima may be due to a change in the size of the micelles. Similar experiments were carried out with perchloric or tartaric acid as acidifying agents. Electrophoretic mobility experiments indicated that the micelles are positively charged in HCl solutions and that the Zeta potentials vary in the same direction as that of the conductance. Desorption of ions could be affected by dilution.

Zusammenfassung

Die Leitfähigkeit von Natriumstannatlösungen, die verschiedene Mengen an SnO_2 enthalten, wurde nach Zumischung von Salzsäure gemessen. Die Leitfähigkeit fällt, wenn der Zinnoxydgehalt steigt, sie durchläuft dann ein Maximum, dessen Lage von der Konzentration des Zinnoxyds in der Lösung abhängt. Der Abfall der Leitfähigkeit ist der Adsorption von H-Ionen aus der Lösung zuzuschreiben. Das Auftreten des Maximums könnte mit einem Wechsel in der Größe der Mizellen zusammenhängen. Ähnliche Experimente wurden mit perchloriger oder Weinsäure als azidifizierenden Medien durchgeführt. Aus Messungen der elektrophoretischen Beweglichkeit folgt, daß die Mizellen in HCl-Lösungen positiv geladen sind und daß die Zetapotentiale in gleicher Art diese Leitfähigkeiten variieren. Eine Desorption von Ionen konnte durch Verdünnung erreicht werden.

References

1) *Stiegler, A.*, Kolloid-Z. **29**, 65 (1921).
2) *Wintgen, R.*, Z. physik. Chem. **103**, 238 (1922).
3) *Ghosh, N.*, J. Chem. Soc. 2290 (1929).
4) *Ghosh, S.*, and *N. R. Dhar*, J. Phys. Chem. **29**, 435 (1925); **31**, 187 (1927).
5) *Dumanskii, A. B.*, and *A. G. Kniga*, J. Russ. Phys. Chem. Soc. **60**, 229 (1928).
6) *Guéron, J.*, Compt. rend. **198**, 473 (1934).
7) *Guéron, J.*, Ann. Chim. [11], **3**, 225 (1935).
8) *Dey, K.*, and *S. Ghosh*, Proc. Natl. Acad. Sci. India **15** A, 143 (1946).
9) *Aditya, S.*, and *B. N. Ghosh*, J. Indian Chem. Soc. **29**, 92 (1952).
10) *Sadek, H.*, and *Z. F. Saleeb*, Kolloid-Z. **173**, 128 (1960).
11) *Shedlovsky, T.*, *A. S. Brown*, and *D. A. MacInnes*, Trans. Electrochem. Soc. **66**, 165 (1934).
12) *Sadek, H.*, and *S. Abouharoun*, J. Indian Chem. Soc. **34**, 443, 446 (1957)
13) *Jander, G.*, *F. Busch*, and *T. Aden*, Z. anorg. allgem. Chem. **177**, 345 (1928).
14) *Voznesenkii, S. A.*, *V. A. Lazarev*, and *T. V. Perevereva*, Kolloid-Z. **49**, 296 (1929).
15) *Muttoné, F.*, and *W. Pauli*, Kolloid-Z. **57**, 312 (1931).
16) *Burton, E. F.*, Phil. Mag. (6), **11**, 425 (1906).
17) *Benton, D. P.*, and *G. A. H. Elton*, Trans. Faraday Soc. **49**, 1213 (1953).

From the Department of Chemistry, St. John's College, Agra (India)

The Adsorbed Film Theory and Solid Stabilized Emulsions

By S. N. Srivastava

With 1 table

(Received May 7, 1960)

Introduction

In an earlier communication to this Journal (1) mechanism of emulsification has been explained by means of wettability of the solid agents and their affinity for the dispersion medium. In many instances, however, an adsorbed film is formed at the interface, which being invisible cannot be investigated directly; but indirect procedures can be adopted for evaluating its thickness and other properties that are closely connected to the concept of emulsion stability. This has been, therefore, attempted here on the basis of size frequency analysis and interfacial areas (2).

Bancroft (3) who was originator of the adsorbed film theory first pointed out that for any substance to function as an emulsifier it must first go to the dimeric interface and form a tightly packed film there. *Griffin* (4)

was the first to measure the thickness of this interfacial film around the globules of an emulsion and found that for soap stabilized emulsions the stabilisation membrane was unimolecular thick. *Harkins* and *Beeman* (5) investigated the thickness and interfacial area of the film for octane/water and Stanolax/Water emulsions stabilised by sodium oleate. *Finkle, Draper* and *Hildebrand* (6) explained the curvature of the film in terms of atomic diameters of the metals. Other notable contributions to this field were made by *Langmuir* (7) and coworkers.

Experimental

The emulsions are prepared by suspending one gram of the freshly precipitated solid emulsifier in 50 c.c. of water to which 50 c.c. of the oil is added portionwise, the mixture being shaken after the addition of each instalment. When the entire amount of the oil has thus been added, the mixture is first handshaken and then homogenized through a valve homogenizer.

Size frequency analysis (2) of the freshly prepared emulsion is performed by a micro projection device and number of globules of various sizes counted, their area and volume being calculated assuming them to be spherical. Then from the above observation the area of interface is calculated as follows (8):

Suppose there are n_1 globules of radius r_1, n_2 globules of radius r_2, n_3 globules of radius r_3 and so on. Then the interfacial area per cubic centimeter is the sum of the areas of all the globules divided by sum of their volume and is given by the formula:

$$\text{Interfacial area} = 3(n_1r_1^2 + n_2r_2^2 + n_3r_3^2 + \ldots)/(n_1r_1^3 + n_2r_2^3 + n_3r_3^3 + \ldots).$$

Now the specific interface for 50 c.c. of Kerosene which has been dispersed can be easily calculated and if it is assumed that 1 gm. of the solid agent required to emulsify the oil forms a thin uniform coating of the stabilization membrane round emulsion droplets, the thickness of the membrane can be calculated on dividing the volume (1 gm/density of the emulsifier) of the emulsifier by the interfacial area, it being assumed that the density of the freshly precipitated solid agent is same as in macroscopic form. Their solubility is also taken into account, although various emulsifying agents are only sparingly soluble in water.

Results and Discussion

Results thus obtained are listed in the following table 1.

Table 1

Showing thickness of the film formed, interfacial areas and stability factors of solid stabilised emulsions

S. No.	Solid Agent	Thickness of the film in cms. ($\times 10^{-6}$)	Interfacial Area in Sq. Cm./gm.oil ($\times 10^3$)	Stability Factor ($\times 10^3$)
1.	Aluminium hydroxide	1.855	5.392	67.30
2.	Ferric hydroxide	1.889	3.563	52.24
3.	Beryllium hydroxide	3.773	3.367	27.42
4.	Cobalt hydroxide	1.254	5.370	40.79
5.	Copper hydroxide	2.454	2.932	19.66
6.	Cadmium hydroxide	0.594	8.521	31.80
7.	Magnesium hydroxide	4.044	2.496	28.50
8.	Manganous hydroxide	2.895	2.569	17.72
9.	Nickel hydroxide	3.809	1.543	57.30
10.	Zinc hydroxide	1.781	4.460	27.52
11.	Calcium carbonate	1.544	5.354	20.70
13.	Strontium carbonate	1.896	3.436	39.29
13.	Lead carbonate	0.752	4.887	15.01
14.	Barium carbonate	1.250	4.373	20.58
15.	Alumina (aged)	1.441	4.805	78.45
16.	Basic copper carbonate	1.477	4.102	broken
17.	Basic magnesium carbonate	2.606	4.220	broken
18.	Lead arsenate	1.095	3.823	25.58
19.	Bismuth oxychloride	0.750	4.189	39.86
20.	Nickel phosphate	1.956	3.153	30.00

Data of the last column have been taken from authors' previous papers (9).

It is obvious from the above table that the range of thickness of the protective film formed around the emulsion droplets is $5.940 \times 10^{-7} - 4.044 \times 10^{-6}$ cm. which exceeds the unimolecular thickness determined by *Griffin* and others in soap stabilized emulsions and corresponds to colloidal size. This is in agreement with the observations of *Wilson* and *Ries* (10) according to whom the solid plastic films are of colloidal rather than of molecular dimensions. The relatively thicker protective pellicle also bears out the fact that these emulsions are comparatively stable as the yield of the plastic solid film is added to the true surface tension which is further lowered and the stability is enhanced.

From the above data it is also evident that there is lack of connection between the thickness of the films and the stability of the emulsion promoted just as there is lack of connection between degree of dispersion and stability. Thus the stabler emulsions no. 1, 2 and 15 stabilised respectively by aluminium hydroxide, ferric hydroxide and aged alumina have got comparatively lower thickness 1.855×10^{-6} cm., 1.889×10^{-6} cm. and 1.441×10^{-6} cm. and possess considerable stability factors viz. 67.30, 52.24 and 78.45 respectively. While emulsion no. 9 with nickel hydroxide which is equally stable having the stability factor 57.30 shows the thickness of the film to be 3.809×10^{-6} cm. which is almost twice the previous one. The cause of the varying thickness of the film is assumed to be the differences in surface tension ratios and not in other physical characteristics of the system such as viscosity etc. (11).

In previous work (loc. cit.), it was shown that the degradation of the emulsion could be followed by noticing the decrease of interfacial area which decreases regularly with time. If, however, the change of thickness of the film is followed with time, at first

sight it would appear that the thickness will be lowered due to the thinning of the film implied by the fact that an emulsion is thermodynamically unstable system. But as a matter of fact it is found to increase with time. This is due to coalescence of globules which precedes the resolution of an emulsion occurring at a definite breaking point (12) characteristic of plastic solid films.

In classical literature the average interfacial area covered per molecule of the soap had been calculated for soap stabilised emulsions (4) and the values obtained indicated the formation of the interfacial layer of unimolecular thickness. Here also the interfacial area covered per molecule of the solid agent is of the order of 10^{-16} to 10^{-17} cm. which corresponds to the film only one molecule thick. This contradicts the above conclusion that the stabilisation membrane is of colloidal dimensions. The reason for such discrepancy lies in the erroneous calculation of the specific interface covered per molecule of the stabilizer which is not molecularly dispersed.

It can be concluded that while formation of a coherent protective skin round the globules is the prerequisite in the stabilisation of an emulsion with solids its subsequent stability is determined by elasticity and cohesive force of the film resisting coalescence, its special thickness, mechanical strength and other similar characteristics. Nevertheless such factors as adsorption of the ions on the film, giving rise to electrostatic forces, its wettability and adhesion tension are also to be considered as they have a direct bearing on emulsion stability.

Summary

It is an established fact that a protective stabilization membrane is invariably formed at the interface during emulsification. The film being invisible, its thickness can be identified only by indirect methods. The thickness of the film has been calculated here from interfacial areas determined by size frequency analysis and it has been found to be of colloidal dimensions. While a special thickness of the film is a prerequisite of emulsion stability, there is lack of connection between the two properties, The varying strengths of the film are due to differences in surface tension ratios and not any other physical characteristic of the system. Although the permanence of an emulsion is determined by nature of the film, its other phyiscal characteristics and adsorption of the ions on the film resulting in electrical forces at the interface are the criteria which seem to have a direct bearing on emulsion stability.

Zusammenfassung

Es wird die Tatsache ausgeführt, daß eine stabilisierende Schutzmembran während der Emulgierung unveränderlich an der Oberfläche gebildet wird. Der Film ist unsichtbar, seine Dicke kann nur mit indirekten Methoden erfaßt werden. Die Dicke des Films wurde hier aus den Phasengrenzflächen berechnet, die durch Häufigkeitsanalayse bestimmt wurden, und sie wurde von üblichen kolloiden Dimensionen gefunden. Während eine bestimmte Dicke des Films eine Voraussetzung für Emulsionsstabilität ist, gibt es doch keinen direkten Zusammenhang zwischen den beiden Eigenschaften. Die variierenden Festigkeiten des Films sind Differenzen in den Verhältnissen der Oberflächenspannung und nicht irgendeiner anderen physikalischen Charakteristik des Systems zuzuschreiben. Obgleich die Beständigkeit einer Emulsion durch die Natur des Films bestimmt wird, sind seine anderen physikalischen Eigenschaften und die Adsorption von Ionen am Film, resultierend aus den elektrischen Kräften in den Oberflächen, die Kriterien, die unmittelbare Bedeutung für die Emulsionsstabilität zu haben scheinen.

References

1) *Mukerjee* and *Srivastava*, Kolloid-Z. **162**, 10–14, (1959).
2) *Mukerjee* and *Srivastava*, ibid. **147**, 146 (1956).
3) *Bancroft*, J. Phys. Chem. **17**, 514 (1913).
4) *Griffin*, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1648 (1923).
5) *Harkins* and *Beeman*, Proc. Nat. Acad. Sci. **11**, 631 (1925).
6) *Finkle*, *Draper* and *Hildebrand*, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2780 (1923).
7) *Langmuir*, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916); **39**, 1848 (1917).
8) *Berkman* and *Egloff*, Emulsions and Foams, 86 (New York 1941).
9) *Mukerjee* and *Srivastava*, Kolloid-Z. **147**, 149 (1956); **149**, 36 (1956); **150**, 146 (1957).
10) *Wilson* and *Ries*, Colloid Symposium Monograph, **1**, 145 (1923).
11) *Berkman* and *Egloff*, Emulsions and Foams, 77 (New York 1941).
12) *Berkman* and *Egloff*, ibid. 73 (New York 1941).

Aus dem Agrikulturchemischen und Bodenkundlichen Universitätsinstitut Göttingen

Die Struktur der Huminsäuren

(Zur Theorie der Huminstoffe)

Von W. Ziechmann und R. Kickuth

Mit 1 Abbildung und 1 Tabelle

(Eingegangen am 1. August 1960)

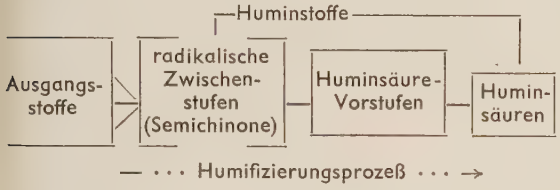
1. Vorbemerkung

Die Bedeutung der Huminstoffe für rein chemische, aber auch biochemische und physikalische Vorgänge im Boden dürfte kaum zu überschätzen sein. Angesichts dieser Tatsache und der vielen Einzelstudien über diese Klasse von Naturstoffen ist es überaus verwunderlich, daß sich kein klares Bild ergibt, welches das Wesentliche dieser Stoffe wiederzugeben vermag und bestimmte, in

der Natur anzutreffende Reaktionen bereits aus allgemeinen Vorstellungen ableiten läßt.

Es soll daher versucht werden, aus einer Reihe von Einzeluntersuchungen (1–6) einen zu verallgemeinernden Kern herauszuschälen, um aus der Verknüpfung derartiger Elemente ein Gesamtbild der Huminsäure (als der repräsentativen Gruppe der Huminstoffe) hinsichtlich ihrer Bildung, Eigenschaften und Struktur (nicht chemischer Konstitution!) zu gewinnen, welches dem augenblicklichen Stand experimenteller Forschung gerecht zu werden in der Lage ist.

Als Huminsäuren sollen diejenigen höher- bis hochmolekularen, dunkelgefärbten Anteile der postmortalen Substanz (Humus) aufgefaßt werden, die eine gewisse Stabilität erreicht haben, deren saurer Charakter nachweisbar ist und zu ihrer Isolierung und Reinigung dienen kann. Zeitlich im Humifizierungsprozeß vor diesen sind die Huminsäurevorstufen einzuordnen (7); sie sind reaktionsfähiger als jene und werden bei milder Oxydation (also keinem Abbau!) zu Huminsäuren oxydiert.



Beide Stoffgruppen sind exakt voneinander zu trennen:

	Vorstufen		*Huminsäuren*
Teilchengewicht (T_g)	T_g (Vorstufen)	<	T_g (Huminsäuren)
Wanderung im elektr. Feld (Elektrophorese)	maximal		keine
Lichtabsorption UV-Bereich	Maxima vorhanden oder angedeutet		monotones Spektrum, keine Maxima
UR-Bereich	scharfe Banden		wenig und aufgeweitete Banden, starke Untergrundabsorption
Fluoreszenz	mitunter		keine
reaktives Verhalten gegenüber O_2 in wäßrig. Lösung oder Suspension über SiO_2	O_2-Aufnahme, Vergrößerung des Teilchengewichtes, Huminsäuren		keine Reaktion
reaktives Verhalten gegenüber stickstoffhaltigen Stoffen (milde Bedingungen)	Einbau von Stickstoff —NH_2, >NH-Gruppen		keine Reaktion
allgemeines Verhalten innerhalb des Humifizierungsprozesses	Aufbau- gegebenenfalls Umbaureaktionen		Abbaureaktionen
biochemisches Verhalten	teilweise Wuchsstoffcharakter		keine nennenswerte Wirkung

Freilich gilt diese Charakteristik streng nur innerhalb eines bestimmten Systems *A*. Beim Übergang zu einem anderen System *B* mit z. B. anderem p_H, anderer Temperatur usw. können die endoxydierten Huminsäuren eines Systems *A* einer weiteren Nachhumifizierung unterliegen und somit als Vorstufen innerhalb eines Systems *B* fungieren (s. u.). Da man aber die Zustandsgrößen eines Systems mit hinreichender Genauigkeit angeben kann, läßt sich auch eindeutig Klarheit darüber gewinnen, ob tatsächlich Vorstufen oder Huminsäuren vorliegen.

Die Bildung der Huminsäure-Vorstufen, also auch die der Huminsäuren, erfolgt über radikalische Zwischenstufen. Hierfür läßt sich der Beweis erbringen durch Beobachtung der Huminsäurebildung (*Lambert-Beer*sches Gesetz), durch die Darstellung von Huminsäuren in Gegenwart von Stickoxyd (·NO) oder Styrol (8). In den letzten beiden Fällen gelingt es, einigermaßen stabile Zwischenprodukte abzufangen, die ohne diesen Eingriff mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne einer Humifizierung weiterreagieren würden.

Als die Huminsäuren um die Jahrhundertwende erneut in das Blickfeld des Chemikers gerieten, versuchte man auch hier mit den klassischen Analysenmethoden, die im Bereiche der niedermolekularen Chemie zu beachtlichen Erfolgen geführt haben, die chemische Konstitution dieser Stoffgruppe aufzuklären. Aus dieser Sicht sind die zahlreichen „Konstitutionsformeln" von Huminsäuren zu verstehen, die zwar alle seinerzeit nachgewiesenen Bauelemente in sich vereinigten, aber bezeichnenderweise weder ein praktisches Arbeiten zuließen, noch die oben aufgeführten Eigenschaften (die damals schon recht genau bekannt waren) strukturchemisch zu erklären vermochten. Hier erlebte die Huminstoffchemie im folgenden so entscheidende Rückschläge, daß fortan diese Stoffe vollends ignoriert wurden und daher als Gegenstand exakter Forschung vorerst nicht mehr in Frage kamen.

Erst als sich experimentell nachweisen ließ, daß die Huminsäuren (und mit ihnen die Huminstoffe)

1. zu den höher- bis hochmolekularen Stoffen zu rechnen sind (9) und
2. natürliche oder synthetische Präparate stets uneinheitlich sind (10, 11),

konnten neue Ansatzpunkte für eine Untersuchung dieser wichtigen Klasse von Naturstoffen gefunden werden.

Jede Untersuchung von Huminsäuren sollte also von der Tatsache ihrer Uneinheitlichkeit ausgehen und eine der möglichen Trennoperationen anwenden, um eine Vorstellung des Aufbauprinzips und der Funk-

tion der Huminstoffe zu erhalten, zumindest aber die notwendigen Voraussetzungen zu schaffen, um diese aufzuklären.

Die präparative Auftrennung von natürlichen und synthetischen Huminsäurepräparaten ist möglich durch: Papierchromatographie, Papierelektrophorese, Säulenelektrophorese (10), Säulenchromatographie (11) und durch das Schwerefeld der Ultrazentrifuge (12). In übersichtlicher Form läßt sich das Ergebnis einer solchen Auftrennung, wenn die Ausbeuten der Einzelfraktionen und ihre Teilchengewichte bestimmt werden können, zu einer Mengenverteilungskurve zusammenfassen, die dann charakteristisch für das Gesamtmaterial ist.

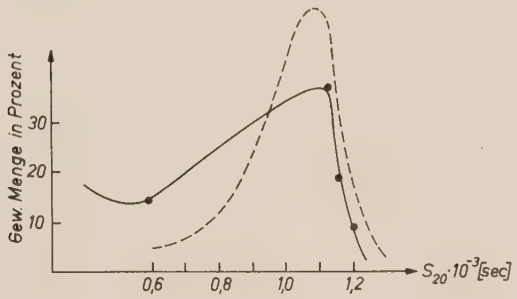


Abb. 1. Vgl. Text

Die Auftrennung eines natürlichen Eichenmoderpräparates und die Untersuchung der Einzelfraktionen führte z. B. zur folgenden Verteilungsfunktion (Tab. 1, Abb. 1) (13, 14).

Tabelle 1

	Sedimentationskonstanten $s_{20} \cdot 10^{-13}$ sec	Prozentualer Anteil
Fraktion 1*)	0,75 ± 0,01 (Flotation)	20%
Fraktion 2	0,58 ± 0,01	17%
Fraktion 3	1,11 ± 0,09	34%
Fraktion 4	1,15 ± 0,08	19%
Fraktion 5	1,20 ± 0,05	10%

*) Die Auftrennung erfolgte hier durch Anwendung verschiedener organischer Lösungsmittel mit anschließender Kontrolle durch Papierstreifenelektrophorese.

Eine solche, für dieses Material überaus typische Verteilungsdichte zeigt, daß es sich hier vornehmlich um Huminsäurevorstufen handelt. Das weitere Fortschreiten des Humifizierungsprozesses würde dann, unter Begünstigung der Anteile mit hohen Teilchengewichten (= großer Sedimentationskonstanten), zu einer anderen ebenfalls typischen Verteilungsdichte führen. In einem Modellversuch (milde Oxydation über SiO_2) konnte dieser Zustand künstlich herbeigeführt werden, wobei sich eine, für die Endphase der Humifizierung charakteristische Verteilung einstellte (gestrichelte Linie, Abb. 1).

2. Die Bildung von Huminsäuren

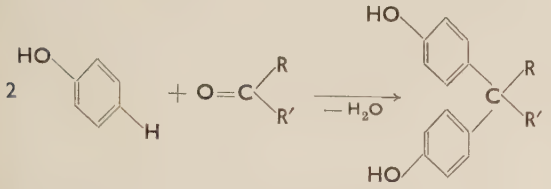
Solche Verteilungsfunktionen wie die oben wiedergegebenen sind für ein gegebenes Substrat allerdings nur ein einem unverändertem System reproduzierbar. Alle Veränderungen dieses Systems, seien es Veränderungen des p_H-Wertes, Wechsel des Lösungsmittels, Veränderung der Temperatur usw., haben sofortige, z. T. grundlegende qualitative und quantitative stoffliche Veränderungen zur Folge und führen letztlich zur Ausbildung anderer für das veränderte System typischer Verteilungsbilder (wie das obige Beispiel ja zeigt). Darauf beruhen auch die außerordentlichen Schwierigkeiten bei der Gewinnung von Huminsäuren aus natürlichen Substanzen, bei denen durchweg die nativen, im Boden vorliegenden Verbindungen in unübersichtlicher Weise verändert werden, worauf zahlreiche Autoren hinweisen. Es ist demzufolge auch bis heute noch kein Verfahren bekannt geworden, das es gestattet, die Huminstoffe bzw. die Huminsäuren aus dem Boden unverändert zu gewinnen, und es erscheint sehr fraglich, ob nach den im folgenden zu erörternden Tatbeständen überhaupt ein solches Verfahren gefunden werden kann (15, 16, 17).

Zweifellos handelt es sich bei den erwähnten unerwünschten Veränderungen nicht nur um physikalische Erscheinungen, wie Peptisation, Solvatation oder Flockungen, die zu Veränderungen der Teilchengrößen bei sonst erhaltener chemischer Struktur führen, sondern um echte chemische Reaktionen, die zu tiefgreifenden Strukturumwandlungen der isolierten Substanzen führen können. Das ganze Wesen dieser Reaktionen, ihr Ablauf die Art der Reaktionsprodukte, ihre Hemmung, Steuerung oder Beschleunigung durch bestimmte Maßnahmen deutet mit Sicherheit darauf hin, daß die chemische Verhaltensweise von Huminsäuren durch ihre Fähigkeit zur radikalischen oxydativen Polymerisation und Depolymerisation bestimmt wird.

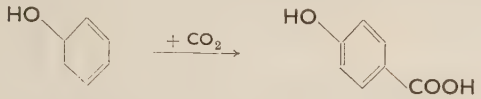
In dieser Beziehung zeigen sie die größte Ähnlichkeit mit mehrwertigen Phenolen, und es ist daher einleuchtend, daß Modellversuche mit Phenolen bekannter Struktur wertvolle Hinweise für die chemische Verhaltensweise der Huminsäuren und die bei der Humifizierung wahrscheinlich ablaufenden Vorgänge geliefert haben. Beim Abbau natürlicher Huminsäuren durch viele Autoren isolierte phenolische Spaltstücke bestätigen diese Ansicht [*Fuchs, Dragunow* (18, 19)].

Freilich spielen auch ionische Reaktionen bei Humifizierungsprozessen eine Rolle,

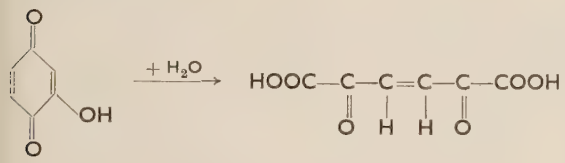
sicherlich z. B. die Kondensation carbonylfunktioneller Spaltstücke mit phenolischen Strukturelementen:



oder die direkte Carboxylierung aromatischer Kerne besonders von mehrwertigen Phenolen.



Oxydative Kernsprengungen geeignet substituierter Phenol- bzw. Chinonderivate sind möglicherweise wichtige Vermittlungsreaktionen zwischen cyclischen und acyclischen Strukturen:



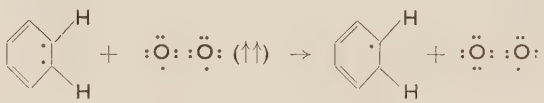
Diese Reaktionen, so bedeutsam sie im einzelnen sein mögen, bestimmen jedoch nicht das Gesamtbild der Verhaltensweise von Huminstoffen und Huminsäuren, vor allem aber können sie *nicht* für die unliebsamen Veränderungen bei der Gewinnung und Verarbeitung natürlicher Huminsäuren verantwortlich sein. Was an der Huminsäurechemie in vitro so wenig schätzenswert ist, gehört in das Gebiet der Radikalreaktionen, deren wesentliche Eigenarten deshalb im folgenden kurz dargestellt und mit den Besonderheiten ionischer Reaktionen verglichen werden sollen.

Doppelbindungssysteme, wie sie auch aromatische Systeme trotz ihrer energetischen Besonderheiten darstellen, reagieren bekanntlich aus zwei prinzipiell verschiedenen Zuständen heraus, die durch eine spezielle Anordnung der Bindungselektronen zu den C-Rümpfen gekennzeichnet sind. Diese beiden möglichen Anordnungen seien am Beispiel des Benzols dargestellt, von dem jeweils nur eine Doppelbindung dargestellt werden soll:

(3) (1) (2)

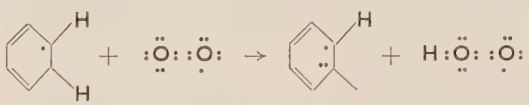
Die Anordnung (1) entspricht dem ruhenden Benzolmolekül in seiner fiktiven Grenzformulierung mit konjugierten Doppelbindungen, die Anordnung (2) kennzeichnet eine radikaloid konfigurierten, Anordnung (3) einen ionoid konfigurierten Grenzzustand. Die Anordnungen (2) und (3) sind Reaktionsformen der Doppelbindung. Welche dieser beiden Formen tatsächlich gegebenfalls in Reaktion tritt, hängt von den Reaktionsbedingungen und von der Art des Reaktionspartners ab. Im allgemeinen ist es so, daß bei thermischer oder photochemischer Anregung des Moleküls oder bei der Einwirkung eines Radikals eine radikalische Aufspaltung der Doppelbindung und eine Reaktion nach dem Radikalmechanismus einsetzt, während andererseits der Angriff polarer nukleophiler oder elektrophiler Reagentien die ionische Reaktionsform der Doppelbindung induziert. Beispiele für beide Reaktionstypen sind in den vielfältigsten Variationen bekannt und in der einschlägigen Literatur behandelt. Wir dürfen die ionischen Reaktionen wie Nitrierung, Sulfurierung, Acylierung oder Alkylierung usw. ebenso wie die zahlreichen Radikalreaktionen wie Sulfochlorierung, thermische Kondensationen, direkte Einführung von Cyanogruppen durch thermische Reaktion usw. als bekannt voraussetzen und wollen nur einer einzigen für das Verständnis der Huminsäurechemie wichtigen Reaktionsfolge nachgehen.

Wir stellen zunächst fest, daß die radikaloide Reaktionsform der Doppelbindung gemäß Formel (2) noch kein eigentliches Radikal ist, sondern erst durch bestimmte Eingriffe, von denen uns speziell der Angriff des Luftsauerstoffs interessiert, zu einem solchen wird. Der primäre Angriff des Luftsauerstoffs in seiner Reaktionsform als Biradikal besteht in der Ablösung eines der beiden entkoppelten Elektronen der aromatischen Doppelbindung. Dieser Vorgang läßt sich etwa folgendermaßen formulieren:

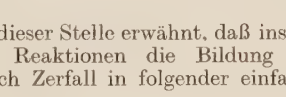


(4)

Dadurch entsteht ein radikalisiertes Benzol-Kation (4), das als solches nicht existent ist und sich durch Ablösung eines Protons stabilisiert. Dieses wird von der Oktetthälfte des nunmehr nukleophilen Sauerstoffs unter Bildung eines Hydroperoxyd-Radikals aufgenommen.

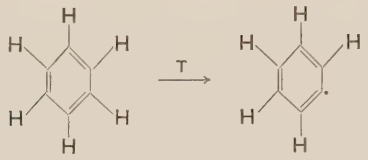


In der letzten Phase bildet sich aus dem beim Primärangriff des Sauerstoffs hinterbliebenen Elektron und den nach Ablösung des Protons verbleibenden Elektronen die aromatische Doppelbindung zurück unter Bildung des echten Benzolradikals (5), wobei freilich wegen der Mesomerie die Radikalstelle nur formal lokalisierbar ist.



(5)

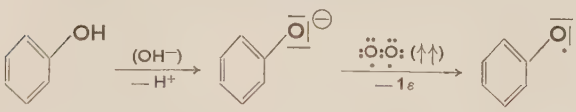
Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß insbesondere bei thermischen Reaktionen die Bildung des Benzolradikals durch Zerfall in folgender einfacherer Weise stattfinden kann:



Es interessiert aber in diesem Zusammenhang lediglich das Verhalten aromatischer Verbindungen bei der sog. Autoxydation und wir wollen als erstes wichtiges Ergebnis festhalten, daß die *Radikalisierung der aromatischen Struktur, wie sie hier formuliert ist, durch einen elektrophilen Vorgang eingeleitet wird.*

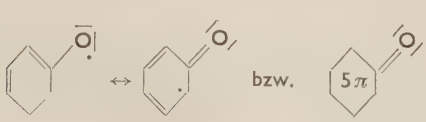
Nun verläuft allerdings der Prozeß, wie er am Beispiel des Benzols formal abgeleitet wurde, in Wirklichkeit keineswegs sehr einfach, sondern erfordert für den Fall des Benzols einen beträchtlichen Aufwand an Energie. Durch die hohe Konjugationsenergie der drei Doppelbindungen ist im Gegenteil das intakte aromatische System gegenüber einem derartigen elektrophilen Angriff verhältnismäßig beständig. Das Bild ändert sich indes, wenn man den Benzolring in geeigneter Weise substituiert. Gemäß der obigen Festsetzung der Radikalisierung dieser Art als elektrophiler Vorgang müssen insbesondere Donorsubstituenten, also solche, die als Elektronenlieferanten fungieren können, die Radikalisierungstendenz aromatischer Verbindungen erhöhen. In der Tat ist es bekannt, daß bereits Alkylgruppen mit ihrem verhältnismäßig schwachen Donoreigenschaften Radikalisierungsreaktionen an Aromaten erleichtern. Eine außerordentliche Steigerung der Reaktivität bringt jedoch die Einführung einer oder mehrerer OH-Gruppen in den aromatischen Kern. Zeigt bereits die undissoziierte phenolische OH-Gruppe einen kräftigen *E*-Effekt, so das Phenolat-Anion in noch viel stärkerem Maße.

Der elektrophile Angriff des Luftsauerstoffs erfolgt hier naturgemäß primär an der freien Sextettanordnung des Phenolsauerstoff:



(6)

Das Phenoxyradikal (6) steht in mesomerer Beziehung zu verschiedenen möglichen C-Radikalen (7).

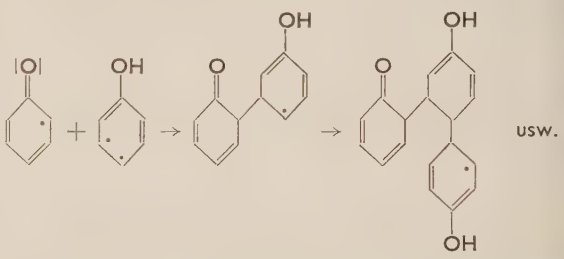


(7)

Aus all diesen mesomeren Formen heraus kann das Molekül reagieren. Dadurch ist bereits ein mehrdeutiger Ablauf aller weiteren am radikalisierten Grundbaustein ablaufenden Reaktionen vorgegeben und ein charakteristisches Merkmal der Huminsäurechemie aufgezeigt, da phenolische Strukturelemente wesentliche Bausteine der Huminsäuren darstellen.

Des weiteren ist für das besondere reaktive Verhalten von Huminsäuren eine den Radikalen eigentümliche Reaktionsart bestimmend. Dieser Reaktionstyp soll am Beispiel eines der beschriebenen C-Radikale erläutert werden.

Diese kann nämlich mit unverändertem Phenol (in seiner Reaktionsform mit radikalisch aufgespaltenen Doppelbindungen) in Reaktion unter Bildung eines neuen Zweikernradikals treten, diese wiederum mit einem weiteren Phenolmolekül unter Bildung des Dreikernradikals (8) und so fort:



usw.

Eine ähnliche Radikalpolymerisation spielt bei der Herstellung vieler Kunststoffe eine große Rolle und ergreift von einem radikalisierten Monomeren ausgehend die vorliegenden Moleküle des reaktiven Stoffes, indem er diesen – wenigstens theoretisch – bis zum letzten Molekül durchpolymerisiert und ihn, im Falle des Phenols, in dreidimensional verknüpfte Makromoleküle überführt (20).

In praxi entsteht allerdings ausnahmslos ein unübersichtliches Gemisch verschieden hoch polymerisierter Verbindungen, und zwar auf Grund von Kettenabbruchsreaktionen durch direkte Vereinigung zweier Radikale der gleichen oder verschiedener Konstitution (radikalische Telomerisation). Des weiteren nimmt bei fortschreitender Polymerisation die freie Energie des die Reaktion in Gang haltenden ungepaarten Elektrons ab, weil sie sich auf ein zunehmend sich vergrößerndes Resonanzsystem (konjugierte Doppelbindungen) verteilt. Die freie Energie des Elektrons geht bei dessen mesomerer Beteiligung an einem Resonanzsystem mit zunehmender Vergrößerung dieses Systems gegen 0) [*Waters, Hückel* (21, 22)].

So kommt es schließlich dazu, daß unter gegebenen Bedingungen solche Vorgänge auch in der umgekehrten Richtung ablaufen können, so daß es zum Abbau höhermolekularer Verbindungen kommt. Im allgemeinen stellt sich ein den gegebenen Bedingungen entsprechendes Gleichgewicht zwischen dem monomeren Ausgangsmaterial und den Verbindungen verschiedenen Polymerisationsgrades ein, das sich beim Entzug einer Gleichgewichtskomponente immer wieder neu einstellt, sich bei Veränderung der Umweltsbedingungen verschiebt und eventuell zur Bildung neuer Verbindungen durch Aufbau oder Abbau Anlaß gibt.

Das sind genau die Verhältnisse, die wir bei den Huminsäuren antreffen und die zu all den unliebsamen Erscheinungen Anlaß geben, von denen bereits die Rede war, und eine chemische Bearbeitung dieses Gebietes so sehr erschweren.

Es darf heute als gesichert gelten, daß Huminstoffe bzw. Huminsäuren, die typischen Repräsentanten postmortaler Vorgänge, ihre Bildung einem synthetischen Prozeß verdanken, der sonst in der Natur an kaum einer anderen Stelle verwirklicht sein dürfte. Alle Befunde deuten darauf hin, daß diese Körper durch Radikalpolymerisation aus phenolischen Grundbausteinen entstehen, ihre Bildung also einem durchaus *abiologischen* Prozeß verdanken. Es handelt sich bei ihnen also nicht um Degradationsprodukte pflanzlicher und tierischer Substanz im eigentlichen Sinne, sondern um echte Aufbauprodukte, deren Entstehung nur insofern an die biologische Phase des Bodens gebunden ist, als die Bereitstellung der zum radikalischen Aufbau benötigten Phenole und anderen Verbindungen durch mikrobielle Zersetzung abgestorbener Pflanzen und Tiere erfolgt. Dabei ist es natürlich selbstverständlich, daß die Struktur der so synthetisierten Huminstoffe bzw. -säuren durch mikrobielle Umwandlung, die aber mit dem eigentlichen Aufbau dieser Stoffe nichts zu tun hat, sehr wesentlich modifiziert werden kann.

3. Die struktursystematische Stellung der Huminsäuren

Der den Huminsäuren zukommende Strukturtyp ist offensichtlich durch die heterogene Verknüpfung *heterogener* Bausteine gekennzeichnet und ist weder unter den höhermolekularen Verbindungen der lebenden Zelle zu finden, noch begegnen wir ihm unter den zahllosen Typen synthetischer Makromoleküle, sondern stellt nach unserer Auffassung die typische Manifestation postmortaler Vorgänge dar. Er ist der charakteristische Strukturtyp der Huminstoffe bzw. Huminsäuren nach allem, was man über die Struktur dieser bemerkenswerten Stoffklasse weiß.

Als besondere Charakteristika kommen noch hinzu, daß die Bindungen zwischen den einzelnen Bausteinen der Huminsäuren im allgemeinen nicht hydrolysabel sind und die Zahl der Verknüpfungsstellen pro Baueinheit im allgemeinen größer als zwei ist, wodurch die Konstitutionsermittlung von Huminsäuren im klassischen Sinne zu einer hoffnungslos schwierigen Aufgabe wird.

Die Kennzeichnung der Huminstoffe bzw. Huminsäuren als höhermolekulare Verbindungen, in denen heterogene Bausteine in heterogener Verknüpfung vorliegen, eröffnet nun allerdings nicht nur diesen deprimierenden Aspekt auf eine konstitutionelle Bearbeitung dieser Stoffklasse, sondern enthält zunächst einen positiven Ansatzpunkt für eine systematische Einordnung dieser Naturstoffe, nämlich für eine struktursystematische Einordnung in das Gebiet der Makromoleküle. Für die naturwissenschaftliche Bearbeitung der Huminsäuren stellt ihre Kennzeichnung als höhermolekulare Stoffe, in denen „*heterogene Bausteine durch heterogene Bindungen*“ verknüpft sind, insofern eine diskutable Basis dar, als sie ein essentielles Strukturphänomen dieser Verbindungen zur Grundlage einer Klassifikation macht. Auf dieser Grundlage läßt sich das System der höhermolekularen Verbindungen etwa so darstellen, wie es das folgende Schema zeigt:

Gruppe I:
Homogene Bausteine in homogener Bindung,

Gruppe II:
Heterogene Bausteine in homogener Bindung,

Gruppe III:
Heterogene Bausteine in heterogener Bindung.

Für die weiteren Überlegungen ist nun eine ganz andere Frage wichtig, nämlich die, ob die Einordnung der Huminsäuren unter einem strukturellen Aspekt in das System der höhermolekularen Verbindung rein formalen Charakter hat und nur insofern einen Fortschritt darstellt, als sie einem vertretbaren Ordnungsprinzip dient, oder ob sie Ansatzpunkte für das Verständnis chemischer Sachverhalte schafft.

Zur Beantwortung dieser Frage ist es erforderlich, das obige Schema in verschie-

dener Hinsicht zu erweitern. Die einzelnen Verbindungstypen sollen daher hinsichtlich der Aufstellbarkeit und der Darstellbarkeit ihrer klassischen chemischen Konstitutionsformeln untersucht werden.

Gruppe I

a) Homogene Bausteine in homogener, *hydrolysabler* Bindung.
Beispiel für Naturstoffe: Zellulose
Beispiel für Kunststoffe: Polycaprolactam (Perlon).

Quantitative Gewinnung der unveränderten Bausteine durch hydrolytische Spaltung möglich. Chemische Charakterisierung durch Wiedergabe *eines* Bausteines eindeutig. Chemische Konstitutionsermittlung verhältnismäßig einfach. Weitere Charakterisierung des Moleküls durch physikalische Daten.

b) Homogene Bausteine in homogener, *nicht hydrolysabler* Bindung.
Beispiel für Naturstoffe: Kautschuk
Beispiel für Kunststoffe: Polystyrol.

Quantitative Gewinnung der Bausteine durch nicht hydrolytische Abbaumethoden unmöglich. Chemische Charakterisierung durch Wiedergabe *eines* Bausteines eindeutig. Chemische Konstitutionsermittlung verhältnismäßig schwierig, weil beim nicht hydrolytischen Abbau ein mehr oder weniger großer Anteil der Bausteine zerstört wird. Weitere Charakterisierung des Moleküls durch physikalische Daten.

Gruppe II

a) Heterogene Bausteine in homogener, *hydrolysabler* Bindung.
Beispiel für Naturstoffe: Eiweißkörper
Beispiel für Kunststoffe: gemischte Polyamide.

Quantitative Gewinnung der unveränderten Bausteine durch hydrolytische Spaltung möglich. Chemische Charakterisierung nur durch Wiedergabe des Gesamtmoleküls möglich. Darstellbarkeit großer Moleküle daher schwer. Sequenzfragen durch moderne Abbau- und Markierungsmethoden eindeutig lösbar. Molekelform durch physikalische Methoden erfaßbar. Konstitutionsaufklärung schwierig, aber eindeutig.

b) Heterogene Bausteine in homogener, nicht *hydrolysabler* Bindung.
Beispiel für Naturstoffe: —
Beispiel für Kunststoffe: Mischpolymerisate (Buna S)

Quantitative Gewinnung der unveränderten Bausteine durch nicht hydrolytische Abbaumethoden unmöglich. Sequenzanalysen nicht anwendbar. Genaue chemische Konstitutionsermittlung nicht möglich. Aufstellung statistischer Sequenzformeln mit der jeweils charakteristischen Verknüpfung der Bausteine gebräuchlich. Charakterisierung interessanter Eigenschaften des Moleküls durch physikalische Daten.

Gruppe III

a) Heterogene Bausteine in heterogener, *hydrolysabler* Bindung.
Beispiel für Naturstoffe: Glykosidische Gerbstoffe
Beispiel für Kunststoffe: —.

Quantitative Gewinnung der unveränderten Bausteine durch hydrolytische Abbaumethoden möglich. Sequenzprobleme lösbar. Durch selektive Hydrolysenmethoden Erfassung größerer, nativer Bruchstücke möglich. Chemische Konstitutionsermittlung verhältnismäßig schwierig, aber eindeutig. Strukturformeln größerer Moleküle aber kaum darstellbar.

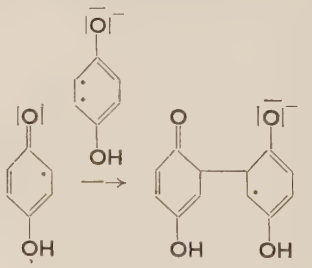
b) Heterogene Bausteine in heterogener, *nicht hydrolysabler* Bindung.
Beispiel für Naturstoffe: Natürliche Huminsäuren.
Beispiel für Kunststoffe: Synthetische Huminsäuren.

Quantitative Gewinnung unveränderter Bausteine durch nicht hydrolytischen Abbau nicht möglich. Sequenzprobleme nicht lösbar. Genaue chemische Konstitutionsermittlung daher nicht möglich. Aufstellung von Sequenzformeln mit aufgeklärten Bezirken in statistischer Verteilung. Weitgehend willkürliche Zuordnung von Bindungstypen zu den Bausteinen. Durch Isolierung charakteristischer Bausteine Klärung genetischer Fragen möglich. Weitere interessierende Daten durch physikalische Untersuchungen.

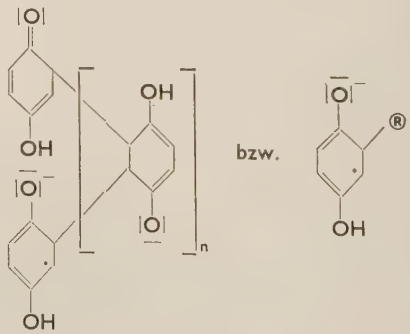
4. Verhaltensweisen und Reaktionsmöglichkeiten der Huminsäurevorstufen

Der Radikalcharakter gewisser Zwischenstufen synthetischer und natürlicher Huminsäuren führt zwangsläufig zu Reaktionen, als deren letzte Konsequenz dann die bekannten Eigenschaften von Huminsäuren, ihre Uneinheitlichkeit, vor allem aber ihre strukturtheoretische Stellung ableitbar sind. Diese Überlegungen und die experimentellen Befunde führen schließlich zu der Erkenntnis, daß für die Humifizierungsvorgänge im Boden zwar eine Vielzahl von Ausgangsmaterialien in Betracht kommt, daß aber für ihre „Weiterverarbeitung" nur eine beschränkte Anzahl von Reaktionsmöglichkeiten vorgesehen ist, Reaktionsmöglichkeiten, die in aller Deutlichkeit den abiologischen Charakter der einleitenden Phase der Huminsäurebildung aufweisen.

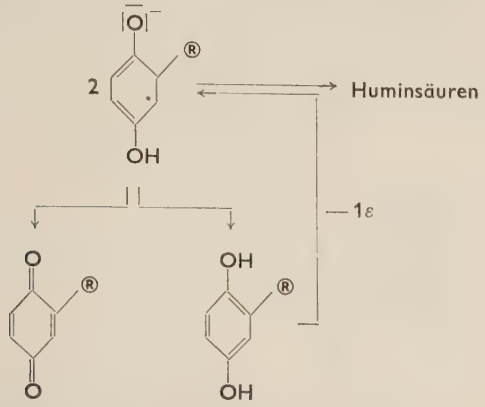
Die bereits erwähnte Radikalpolymerisation führt zu zwei-, drei- schließlich n-kernigen Radikalen, deren Reaktivität mit zunehmendem n abnimmt.



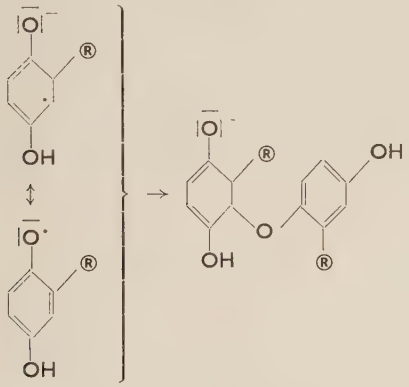
schließlich:



Das experimentell nachzuweisende Vorliegen chinoider Systeme unter extremen Bedingungen ihre Anhäufung ist durch Disproportionierung des Radikals (O) zu erklären.



Schließlich kann bei Reaktion eines C-Radikals mit einem O-Radikal die Bildung einer Ätherbrücke eintreten, eine bereits mehrfach nachgewiesene Verknüpfungsart bei Huminsäuren:



Weiterhin sind zu diskutieren (schematisch):

Radikaltransfer:

$$A\cdot + B \rightarrow A + B\cdot$$

und

$$B\cdot + C \rightarrow B{-}C\cdot \cdots \rightarrow B{-}C_n{-}C\cdot$$

bzw.

$$A\cdot + \cdots B{-}B{-}B\cdots \rightarrow A + \cdots B{-}\underset{\cdot}{B}{-}B\cdots$$

und

$$\cdots B{-}\underset{\cdot}{B}{-}B\cdots + C \rightarrow \cdots B{-}\underset{\displaystyle C\cdot}{\overset{|}{B}}{-}B\cdots$$

Der Polymerisationsvorgang, durch den Radikaltransfer modifiziert, kann nun zu verzweigten Molekülen führen.

Dimerisierung

$$A\cdot + A{-}B_n{-}B\cdot \rightarrow A{-}B_{n+1}{-}A$$

Radikalfang

$$\left.\begin{array}{l} A{-}B_n{-}B\cdot \\ B{-}C_m{-}C\cdot \\ C{-}D_k{-}D\cdot \\ \text{usw.} \end{array}\right\} + 3X\cdot \rightarrow \left\{\begin{array}{l} A{-}B_{n+1}{-}X \\ B{-}C_{m+1}{-}X \\ C{-}D_{k+1}{-}X \\ \text{usw.} \end{array}\right.$$

Telomerisation

$$A{-}B\cdot + TX \rightarrow A{-}BX + T\cdot$$

Die zuletzt aufgeführten Reaktionen sind Abbruchreaktionen, deren Reaktionsgeschwindigkeit letztlich die Verteilungsfunktion der Huminsäuren bestimmt.

Die Unübersichtlichkeit des Reaktionsgeschehens, angesichts dieser noch bescheidenen Auswahl, rührt sicher daher, daß möglicherweise einige Zwischenverbindungen an mehreren Reaktionen teilnehmen können. Somit ergibt sich, und jede reaktionskinetische Untersuchung der Huminsäurebildung erhärtet diese Auffassung, daß bei einer endlichen Anzahl von grundsätzlichen Reaktionstypen die Reaktionsmöglichkeiten des abiologischen Humifizierungsprozesses durch eine Vielzahl von unterschiedlich „humifizierten" Zwischenstufen unübersehbar ist. Es folgt weiter, daß die Wahrscheinlichkeit der Reaktionsmöglichkeiten, bezogen auf den zeitlichen Ablauf des Humifizierungsgeschehens in seiner Anfangs- und Endphase (Ausgangsstoffe und Endprodukte der Humifizierung), minimal ist, in einer mittleren Phase (Huminsäurevorstufen) aber ein Maximum erreicht.

Zusammenfassung

Die Huminsäuren sind die typischen Substanzen des im Boden ablaufenden Humifizierungsprozesses. Sie verdanken ihre Bildung abiologischen Aufbauprozessen, sind also keine Degradationsprodukte.

Ihre struktursystematische Stellung innerhalb natürlicher und synthetischer Makromoleküle weist insofern auf ihre Sonderstellung, als hier heterogene Bausteine in heterogenen Bindungen zusammengefaßt sind.

Dieser Befund ergibt sich aus chemischen und physikalischen Untersuchungen der Huminsäurebildung, sowie aus Abbaureaktionen.

Es wird daher deutlich, daß eine Konstitutionsermittlung dieser Stoffe im klassischen Sinne nicht möglich ist, daß aber sehr wohl die Aufklärung der Grundbausteine und ihre Verknüpfungsprinzipien, kurz der Ansatz zu einer Strukturanalyse gegeben sein kann.

Schrifttum

1) *Scheffer, F., W. Ziechmann* und *J. Schmidt*, Z. Z. Pflanzenern., Düng., Bodenk. **80**, 127–134 (1958).

2) *Scheffer, F., W. Ziechmann* und *H. Scholz*, Z. Pflanzenern., Düng., Bodenk. **80**, 134–149 (1958).

3) *Scheffer, F., W. Ziechmann* und *G. Pawelke*, Z. Pflanzenern., Düng., Bodenk. **82**, 193 (1958).

4) *Scheffer, F., W. Ziechmann* und *H. Schlüter*, Z. Pflanzenern., Düng., Bodenk. **85**, 32 (1959).

5) *Scheffer, F., W. Ziechmann* und *H. Scholz*, Z. Pflanzenern., Düng., Bodenk. **85**, 50 (1959).

6) *Kickuth, R.*, Diss. (Göttingen 1959).

7) *Ziechmann, W.* und *G. Pawelke*, Landw. Forsch. **12**, 17 (1959).

8) *Ziechmann, W.*, Brennstoff-Chem. (im Druck).

9) *Scheffer, F., W. Ziechmann* und *H. Schlüter*, Kolloid-Z. **160**, 1 (1958).

10) *Scheffer, F., W. Ziechmann* und *H. Schlüter*, Pflanzenern., Düng., Bodenk. **70**, 260 (1955).

11) *Scholz, H.*, Z. Pflanzenern., Düng. Bodenk. **84**, 159–169 (1958).

12) *Scheffer, F., W. Ziechmann* und *H. Schlüter*, Naturwiss. **64**, 143 (1959).

13) *Scheffer, F., W. Ziechmann* und *G. Pawelke*, Z. Pflanzenern., Düng., Bodenk. (im Druck).
14) *Pawelke, G.*, Diss. (Göttingen 1959).
15) *Souci, S. W.*, Die Chemie des Moores (Stuttgart 1938).
16) *Török, L.*, Agrochemie und Bodenkunde **4**, 57 (Budapest 1955).
17) *Schnitzer, M., I. R. Wright* und *I. G. Desjardins*, Canad. J. Soil Sci. **38**, 49 (1958).
18) *Fuchs, W.*, Liebigs. Ann. Chem. **478**, 267 (1930).
19) *Dragunow, S. S.* und *P. N. Wyssotzkaya*, Bodenkunde UdSSR (russ.) **1933**, 423.
20) *Küchler, L.*, Polymerisationskinetik (Berlin 1951).
21) *Waters, W. A.*, The Chemistry of Free Radicals (Oxford 1950).
22) *Hückel, W.*, Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie (Leipzig 1956).

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut in Darmstadt

Membranen aus Graphitoxyd für osmotische Messungen

Von K. H. Hellwege, W. Knappe und G. Müh

Mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 15. August 1960)

1. Einleitung

Als Absolutmethode zur Bestimmung des Molekulargewichts makromolekularer Substanzen spielt die Messung des osmotischen Druckes trotz mancher Fehler und Nachteile (1) eine wichtige Rolle. Man erhält mit dieser Methode bei molekular uneinheitlichen Substanzen neben thermodynamischen Größen höherer Ordnung den Zahlenmittelwert M_n des Molekulargewichts:

$$M_n = \frac{\Sigma n_i M_i}{\Sigma n_i} \qquad [1]$$

(n_i Molekelzahl der i-ten Komponente mit dem Molekulargewicht M_i). Der Vergleich dieses Wertes mit dem auf anderem Wege gemessenen Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts

$$M_w = \frac{\Sigma n_i M_i^2}{\Sigma n_i M_i} \qquad [2]$$

ermöglicht Rückschlüsse auf die molekulare Einheitlichkeit der Probe.

Das osmotische Meßverfahren und die Behandlung der Membranen wurde in letzter Zeit durch verschiedene Arbeiten [z. B. (2), (3), (4)] auf eine einheitliche und gesicherte Grundlage gestellt.

Zum Messen des osmotischen Drucks einer Lösung benötigt man eine Membran, die für das Lösungsmittel durchlässig, für die gelösten Molekeln dagegen undurchlässig ist. Um sicher zu sein, daß eine Membran diese Forderung erfüllt, ist jede Membran vor Beginn der eigentlichen Messungen mit Testsubstanzen bekannten Molekulargewichts zu überprüfen. Man bestimmt bei dieser Vorprüfung die Selektivitätsgrenze der Membran. Die Selektivitätsgrenze ist das Molekulargewicht der gelösten Molekeln, für die die Membran gerade noch undurchlässig ist.

Da die „Porengröße" der Membranen von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden ist und verschiedene Substanzen gleichen Molekulargewichts nicht die gleichen Molekelabmessungen besitzen, hängt die so definierte Selektivitätsgrenze innerhalb gewisser Grenzen sowohl vom Lösungsmittel als auch von der Testsubstanz ab. Die Selektivitätsgrenze ist überdies bei Membranen, die aus demselben Material hergestellt sind, von Membran zu Membran verschieden und muß daher für jede einzelne Membran bestimmt werden.

Die Schwierigkeit bei osmotischen Messungen an Substanzen mit Molekulargewichten unter 10000 besteht vor allem darin, daß von den heute verwendeten Membranen – meist auf Cellulosebasis – nur ein sehr kleiner Prozentsatz eine Selektivitätsgrenze unter 10000 besitzt. Man muß daher meist eine große Anzahl Membranen untersuchen, bis man eine solche mit einer Selektivitätsgrenze von etwa 5000 findet[1]). Gutes Membranmaterial zeichnet sich aber dadurch aus, daß ein großer Prozentsatz der aus diesem Material hergestellten Membranen die gewünschte Selektivitätsgrenze besitzt. Nach Untersuchungen von *A. Clauß* und *U. Hofmann* (5) ist Graphitoxyd als Folge innerkristalliner Quellung für polare Flüssigkeiten und Gase, z. B. Wasser, Alkohole, Ketone usw., durchlässig, für unpolare Molekeln mit nahezu den gleichen Abmessungen (z. B. Sauerstoff, Stickstoff) praktisch undurchlässig. Es erschien uns daher aussichtsreich, Folien aus Graphitoxyd auf ihre Eignung für osmotische Messungen an Hochpolymeren zu untersuchen.

[1]) Wir haben etwa 25 Membranen „Ultracella allerfeinst" getestet und fanden nur eine, deren Selektivitätsgrenze bei etwa 8000 lag.

2. Herstellung der Graphitoxydfolien

Das Graphitoxyd wurde aus grobflockigem Graphit (S 40 der Graphitwerke Kropfmühl) nach der Vorschrift von *Staudenmaier* (6) oxydiert: 10 g Graphit wurden in einer Mischung aus 175 ml H_2SO_4 (96%ig) und 90 ml HNO_3 (63%ig) aufgeschlämmt. Dann wurde $KClO_3$ portionsweise 2mal täglich bis zu einer Gesamtmenge von 110 g zugegeben. Anschließend wurde die nun grüngelbe Masse noch 3–4 Tage stehen gelassen. Der ganze Vorgang dauerte etwa drei Wochen.

Das so entstandene Graphitoxyd wurde in eine Lösung von 300 ml 25%iger HCl in 8 Ltr. H_2O geschüttet, wo es sich rasch absetzte. Die überstehende Flüssigkeit dekantierten wir und wiederholten das Auswaschen mit H_2O solange, bis sich auch nach längerem Warten das Graphitoxyd nicht mehr vollständig absetzte und mit den üblichen analytischen Methoden keine SO_4^{--}-, NO_3^-- und Cl^--Ionen mehr nachgewiesen werden konnten. Die erhaltene Suspension wurde durch Zentrifugieren eingedickt und an der Luft bei einer Temperatur von 40° C eingetrocknet. Der ganze Vorgang wurde zum Zwecke einer vollständigeren Oxydation wiederholt. Beim zweiten Mal wurde die durch das Zentrifugieren gewonnene Suspension auf einer mit Silikonöl eingeriebenen und mit einem Rand aus Paraffin versehenen Glasplatte bei Raumtemperatur in etwa 10–12 Tagen eingetrocknet. Wir wählten die Menge Suspension so, daß sich Folien mit einer Stärke von 40–60 μ ergaben. Während unserer Untersuchungen stellten wir fest, daß Folien mit einer Stärke von weniger als 30 μ im gequollenen Zustand zu leicht zerreißen und daher nicht verwendet werden können. Die Graphitoxydfolien haben eine dunkelbraune bis schwarze Farbe. Sie sind im Gegensatz zu Graphitfolien ziemlich flexibel.

3. Struktur des Graphitoxyds

Nach den vorliegenden Untersuchungen (5), (7), (8), (9) können wir uns folgendes Bild von der Struktur des Graphitoxyds machen: Bei der Oxydation des Graphits zum Graphitoxyd bleiben die Sechsecknetze des Graphits erhalten, die vierten Valenzen der Kohlenstoffatome werden durch statistisch verteilte Ätherbrücken, C–C-Doppelbindungen, tertiäre OH-Gruppen, Enol- und Ketogruppen abgesättigt (7). Der aromatische Charakter des Graphits geht dadurch verloren. *Ruess* (8) schließt hieraus, daß im Graphitoxyd die Kohlenstoffebenen leicht gewellt sind. Die Bruttoformel des Graphitoxyds wird in der Literatur unterschiedlich mit $C_8O_2(OH)_2$ (7) bzw. mit $C_7O_4H_2$ (9) angegeben.

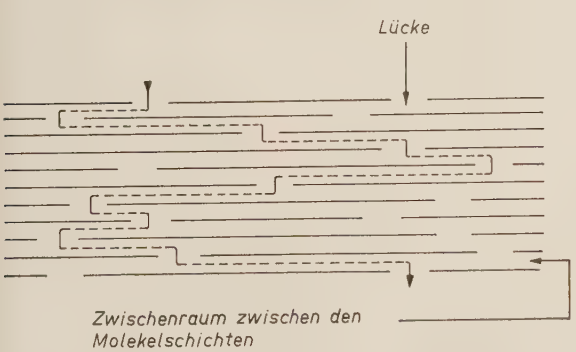


Abb. 1. Aufbau der Membranen aus Graphitoxydlamellen oder Molekelschichten (nach *A. Clauß, U. Hofmann* und *A. Weiß*)

Abb. 1 zeigt, wie man sich schematisch das Diffundieren polarer Lösungsmittel bzw. polarer Molekel – denn nur für solche sind die Folien durchlässig – vorzustellen hat.

Die dicken Striche kennzeichnen einzelne Graphitoxydlamellen, wobei noch nicht sicher ist, ob eine solche Graphitoxydlamelle aus einer Molekelschicht oder aus bis zu fünf Molekelschichten besteht. Durch Lücken oder Fehlstellen gelangen die Lösungsmittelmolekeln in den Raum zwischen die Lamellen. Dadurch wird deren Abstand vergrößert, die Membran quillt. Durch eine weitere Lücke kommt das Lösungsmittel in den nächsten Zwischenraum und so fort. Eindringen von Dimethylformamid (DMF) verdoppelt etwa die Dicke der Membran, bei Dioxan und Methyläthylketon quillt die Membran nicht so stark. In Formamid und Wasser stellt sich kein stabiles Quellungsgleichgewicht ein, die Folien zerfallen langsam.

4. Meßverfahren und Messung

Einen ersten Überblick über die Selektivität der Membranen gewannen wir, indem wir mit ihnen das mittlere Molekulargewicht eines Polymers mit breiter Molekulargewichtsverteilung bestimmten (4).

Wir verwendeten hierzu das handelsübliche Polystyrol III der BASF. Man kann durch diese Messungen nicht ohne weiteres die Selektivitätsgrenze ermitteln. Es sind jedoch Vergleiche der Membranen möglich. Mißt man nämlich bei einer solchen Substanz mit einer ersten Membran ein kleineres Molekulargewicht als mit einer zweiten, so besitzt die erste Membran eine niedrigere Selektivitätsgrenze. Dies folgt aus der Tatsache, daß die Molekeln, welche durch die Membran hindurchtreten, nichts mehr zum osmotischen Druck beitragen. Je niedriger nun die Selektivitätsgrenze einer Membran liegt, um so größer wird der gemessene osmotische Druck und um so kleiner das hieraus berechnete Molekulargewicht.

Die Selektivitätsgrenze wurde mit Polyäthylenglykolen der Farbwerke Hoechst bestimmt. Diese Polyäthylenglykole haben eine ziemlich schmale Molekulargewichtsverteilung und sind mit mittleren Molekulargewichten zwischen 200 und 30000 erhältlich.

Das Molekulargewicht dieser Polyäthylenglykole haben wir durch Messen der Grenzviskosität bestimmt.

Aus Daten einer Veröffentlichung von *H. G. Elias* und *T. Ritscher* (11) leiteten wir eine Grenzviskositäts-Molekulargewichts-Beziehung ab und berechneten aus den von uns gemessenen Grenzviskositäten und dieser Beziehung das Molekulargewicht. Anschließend wurde das Molekulargewicht dieser Eichsubstanzen mit den zu untersuchenden Membranen gemessen und festgestellt, bis zu welchem Molekulargewicht herunter das Molekulargewicht der Polyäthylenglykole noch richtig wiedergegeben wird. Als Lösungsmittel wurde bei allen Messungen Dimethylformamid benutzt, weil dieses die

Folien am stärksten anquillt, ohne ihre mechanische Festigkeit herabzusetzen.

Gemessen wurde mit schnellmessenden Zweikammerosmometern nach *Meyerhoff* (12). Die Temperatur wurde bei 20° C auf $\pm$ 2/100° C konstant gehalten. Beim Messen wurde die Einstellung des Gleichgewichts im Osmometer abgewartet. Die Gleichgewichtseinstellung gilt als erreicht, wenn sich während 50 Stunden die Steighöhendifferenz in den Kapillaren um weniger als 0,2 mm ändert. Messungen, bei denen gelöste Molekeln durch die Membran diffundierten, was sich z. B. an einer zeitlichen Abnahme der Steighöhe bemerkbar macht, werden hier nicht mitgeteilt. Eine Ausnahme bilden die Messungen an α-D Pentacetylglucose. Hierbei wurde auf $t = 0$ zurückextrapoliert. Die Extrapolation zeigt deutlich, daß die Membran zum Messen von Molekulargewichten um 390 nicht mehr zu gebrauchen ist (vgl. Tab. 1).

5. Meßergebnisse und Diskussion

Abb. 2 zeigt zunächst den Zusammenhang zwischen Grenzviskosität und Molekulargewicht für Polyäthylenglykole nach Daten von (11). Diese Molekulargewichte wurden durch Endgruppenbestimmung ermittelt. Mit eingetragen sind die von uns gemessenen Grenzviskositäten über den von uns osmotisch gemessenen und in Tabelle 1 mitgeteilten Molekulargewichten. Wir finden dieselbe Grenzviskositäts-Molekulargewichts-Beziehung und sehen dies mit als Beweis für die Richtigkeit unserer osmotischen Messungen an. Es wurden 20 Membranen aus Graphitoxyd mit Polyäthylenglykolen und zum Teil mit Polystyrol III untersucht. Diese Membranen hatten Durchlässigkeiten für DMF zwischen $P = 0{,}3 \cdot 10^{-5}\ h^{-1}$ und $P = 0{,}6 \cdot 10^{-5}\ h^{-1}$.

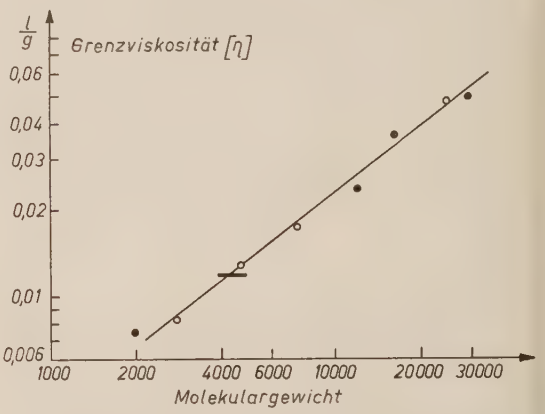


Abb. 2. Grenzviskositäts-Molekulargewichts-Beziehung für Polyäthylenglykol in Dimethylformamid bei 25° C
● Werte nach *Th. A. Ritscher* und *H.-G. Elias*, erhalten durch Endgruppenbestimmung. ○ eigene osmotische Messungen

Die Werte sind etwas niedriger, als gewöhnlich für andere Membranen angegeben wird (10), (13).

Tabelle 1

Testsubstanz	Polyäthylenglykole 30000	6000	4000	2000	α-D Pentacetylglucose	Polystyrol III
Grenzviskosität $[\eta]$ in Dimethylformamid (e/g)	0,0470	0,0169	0,0125	0,0083	—	—
Aus der Grenzviskosität berechnetes Molekulargewicht	25000	6800	4600	2700	391[1])	—
Gemessenes Molekulargewicht mit Membran-Nr.						
1	23000	7100–7400	4500–4600	2700–2800	(1200–1600)	58000
2	× ×	7500	× ×	× ×	× ×	60000
3	24000	7300	4800	2800	× ×	65000
4	24000	7200–7400	× ×	× ×	× ×	66000
5	25000	7300	× ×	× ×	× ×	62000
6	(35000)	○	○	○	○	115000
7	23000	7100–7400	4500–4600	2700–2800	(1500)	59000
8	25000–26000	7300	× ×	× ×	× ×	64000
9	24000	(10000)	○	○	○	× ×
10	28000	(9000)	○	○	○	× ×
Cellophan 600[2])	25000	(9000)	○	○	○	90000
Ultracella allerfeinst[2])	25000	(8000)	(8400)	○	○	80000

Meßergebnisse: × × nicht gemessen
○ bzw. Werte in Klammern: Selektivitätsgrenze der Membran ist unterschritten.

[1]) Molekulargewicht bekannt aus der Bruttoformel.
[2]) Herausgegriffen wurden die Werte von den Membranen, die von den von uns untersuchten Membranen die niedrigste Selektivitätsgrenze hatten.

Die Durchlässigkeit P wurde nach der Definitionsgleichung von *French* und *Ewart* (10)

$$P = \frac{f}{h \cdot F} \cdot \frac{dh}{dt} \qquad [3]$$

bestimmt.

Dabei bedeutet: F die Fläche der Membran, f die Querschnittsfläche der Meßkapillare und h die Steighöhendifferenzen in den Kapillaren.

In Tab. 1 finden sich die an Polystyrol III gemessenen Molekulargewichte. Es besteht eine gute Korrelation zwischen den gemessenen Molekulargewichtsmittelwerten von Polystyrol III und der Selektivitätsgrenze.

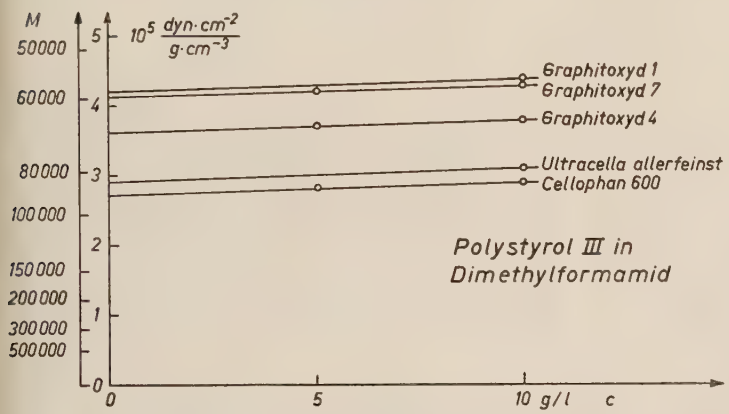


Abb. 3. Reduzierter osmotischer Druck und mittleres Molekulargewicht von Polystyrol III in Dimethylformamid, gemessen mit verschiedenen Membranen

In Abb. 3 haben wir Werte aus Messungen mit Membranen aus Graphitoxyd solchen aus „Cellophan 600" und „Ultracella – allerfeinst" gegenübergestellt. Es sind die Meßergebnisse an den beiden Membranen „Cellophan 600" und „Ultracella – allerfeinst" mitgeteilt, die von allen von uns bisher untersuchten Membranen dieser Sorten für Polystyrol III das niedrigste Molekulargewicht lieferten. Aus der Abbildung geht hervor, (vgl. Abschnitt 4), daß die Graphitoxydmembranen (hier z. B. 1, 4 und 7) eine niedrigere Selektivitätsgrenze besitzen als die „Cellophan 600"- und „Ultracella-allerfeinst"-Membranen, die wir untersucht haben.

Aus der Untersuchung mit Polyäthylenglykolen ergibt sich folgendes Bild (Tab. 1).

Bei 10 der untersuchten Membranen liegt die Selektivitätsgrenze weit über $M_n = 30000$; diese sind in Tafel 1 weggelassen. Bei 3 Membranen liegt sie bei 30000 und bei den restlichen 7 Membranen sicher unter 7500. Mit einigen dieser Membranen wurde noch das Molekulargewicht von Polyäthylenglykol 2000 und 4000 richtig gemessen. Bei 3 Membranen findet man, daß auch bei $M_n = 2700$ die Selektivitätsgrenze noch nicht erreicht ist. Zum Messen von Substanzen mit einem Molekulargewicht 400 sind diese Membranen nicht mehr geeignet, denn hier fanden wir für α-D Pentacetylglucose an Stelle von 391 Werte zwischen 1200 und 1600. Die Unterschiede zwischen den mit verschiedenen Membranen jeweils oberhalb ihrer Selektivitätsgrenze gemessenen Werten führen wir auf die unterschiedlichen Selektivitätsgrenzen der einzelnen Membranen und die zwar schmale, aber doch vorhandene Molekulargewichtsverteilung der Polyäthylenglykole zurück.

Die Gegenüberstellung der von uns hergestellten Graphitoxydmembranen mit den von uns untersuchten handelsüblichen Membranen auf Cellulosebasis zeigt, daß bei den Graphitoxydmembranen ein bedeutend größerer Anteil eine Selektivitätsgrenze unter 7500 hat (vgl. Abschnitt 1).

Bei einem Teil der Graphitoxydmembranen mit hoher Selektivitätsgrenze nehmen wir an, daß entweder das Graphitoxyd verunreinigt war oder die Folien beim Eintrocknen kleine Schrumpfungsrisse bekamen. Wir hoffen daher, durch Anstrengungen bei der Präparation des Graphitoxyds den Prozentsatz brauchbarer Membranen noch erhöhen zu können. Leider ist nicht zu erwarten, daß Graphitoxydfolien für Messungen bei höheren Temperaturen verwendet werden können, da der thermische Abbau des Graphitoxyds schon bei etwa 70° C einsetzt.

Den Herren Dr. *H. Hellfritz* und Dr. *W. Schmieder* (Farbwerke Hoechst) danken wir für fruchtbare Diskussion und den Farbwerken Hoechst für die uns überlassenen Polyäthylenglykole.

Zusammenfassung

Graphitoxyd-Membranen von 40-60 μ Dicke wurden mit Dimethylformamid auf ihre Brauchbarkeit für osmotische Messungen untersucht. Als Testsubstanzen wurden Polyäthylenglykole und Polystyrol III verwendet. Die Selektivitätsgrenze der Membranen lag in einigen Fällen bei Molekulargewichten um 2000. Bei 7 von 20 untersuchten Membranen lag die Selektivitätsgrenze unter 7000.

Schrifttum

1) *Frank, H. P.* und *H. F. Marck*, J. Polymer Sci. **17**, 1 (1955).

2) *Hellfritz, H.* und *H. Krämer*, Kunststoffe **46**, 450 (1956).

3) *Hellfritz, H., H. Krämer* und *W. Schmieder*, Kunststoffe **49**, 391 (1959).
4) *Meyerhoff, G.*, Z. Elektrochem. **61**, 325 (1957).
5) *Clauß, A.* und *U. Hofmann*, Angew. Chem. **68**, 522 (1956).
6) *Staudenmaier, L.*, Chem. Ber. **31**, 1481 (1898).
7) *Clauß, A., R. Plass, H.-P. Boehm* und *U. Hofmann*, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 205 (1957).
8) *Ruess, G.*, Mh. Chem. **76**, 381 (1946).
9) *De Boer* und *Van Doorn*, Industrial Carbon and Graphite **1958**, 302.
10) *Patat, F.*, Z. Elektrochem. **60**, 208 (1956).
11) *Ritscher, T.* und *H. G. Elias*, Makromol. Chem. **30**, 48 (1959).
12) *Meyerhoff, G.*, Z. Naturforschg. **11b**, 302 (1956).
13) *Patat, F.*, Makromol. Chem. **23**, 120 (1959).

Aus dem Chemischen Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Abt. Glycide und Biochemie Bratislava (ČSR)

Die Verteilung und Aggregation der Ellipsoide im Raume (I)

Einfachere Konfigurationen dreiachsiger Ellipsoide bei dichter Packung

Von Rudolf Kohn

Mit 11 Abbildungen in 19 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 14. Mai 1960)

Einleitung

Die Probleme der Filtration, Sedimentation und Aggregation von Teilchen der Suspensionen sind eng mit dem theoretischen Studium ihrer Verteilung und ihrer Orientierung im Raume verknüpft. Die Parameter, welche z. B. die Kapillarräume verschiedener Diaphragmen charakterisieren, sind ein sehr wichtiger Faktor für die Verwertung einer ganzen Reihe physikalisch-chemischer und kolloidchemischer Vorgänge. So kann z. B. die Größe und Form der Kapillarräume von Diaphragmen in großem Maße den Aufbau der elektrischen Doppelschichten auf der Oberfläche der festen Phase und dadurch auch das ζ-Potential (1) beeinflussen: die Kapillarkondensation der Dämpfe, die Adsorptionserscheinungen, eine Reihe mechanischer Eigenschaften der Diaphragmen usw.

In der Fachliteratur findet man eine große Anzahl von Arbeiten, die sich mit dem Studium der Konfiguration von Kugeln im Raum bzw. mit dem Studium der Kapillarräume der Diaphragmen befassen. Vor allem sind die Studien von *Manegold* und seiner Mitarbeiter zu erwähnen, welche in den Jahren 1930–1945 mehrere Arbeiten veröffentlicht haben; von diesen erwähne ich nur einige (2–8). Bei uns hat sich mit dem Problem der Filtrationsgeometrie von Kugelsystemen weitläufig *Hrubíšek* (9) befaßt, der in seiner mathematischen Studie eine große Reihe der verschiedensten Konfigurationen von Kugeln im Raume systematisch bearbeitet hat. Im Abschluß seiner Studie bestimmte er auf Grund der Wahrscheinlichkeitstheorie den Charakter der Struktur, zu der es bei einer freien Lagerung von Kugeln im Raume z. B. durch eine Sedimentation oder ein vorsichtiges Aufschütten kommt. Seine theoretischen Schlußfolgerungen haben gut mit den Resultaten unmittelbarer Modellversuche anderer Autoren übereingestimmt. Von einer ganzen Reihe wissenschaftlicher Arbeiten, die sich mit diesen Problemen befaßt haben, nenne ich nur einige, wie z. B.: *Escher* (10), *Straubel* (11, 12), *Hudson* (13), *Martin* und Mitarb. (14), *Smirnov* und *De Ep Li* (15), *Profit* (16) und andere [siehe auch (9)].

Eine Reihe von Arbeiten behandeln die Strömung und Viskosität von Suspensionen, bei denen die disperse Phase Kugeln verschiedenster Diameter, oft mikroskopischer Größe, Kugeln aus Glas, Kunststoffen und ähnlichem, bilden (17–21). Mit der Sedimentation einer Suspension von Glaskugeln mikroskopischer Größe befaßte sich z. B. *Wilson* (22, 23), mit ihrer Interaktion bei einer Strömung bei Modellsuspensionen *Manley* und *Mason* (24, 25), mit den rheologischen Eigenschaften konzentrierter Suspensionen von Glaskugeln *Sweeny* und *Geckler* (26) usw.

Aus der oben erwähnten Übersicht der Arbeiten folgt, daß dem Studium der Geometrie verschiedener Konfiguration von Kugeln im Raume, sowie auch den Modellversuchen mit Suspensionen von Kugeln mikroskopischer Größe eine beträchtliche Bedeutung zugeschrieben wird.

Die Teilchen natürlicher Suspensionen haben aber nicht immer eine Kugelform, sondern gleichen oft eher dreiachsigen Ellipsoiden, oft Rotationsellipsoiden. Der Geometrie der Verteilung von Ellipsoiden im Raume und der Geometrie ihrer Aggregation wurde bis jetzt keine Beachtung geschenkt.

In der Fachliteratur findet man nur Studien, welche die Bestimmung der Form von Rotationsellipsoiden und analytische Methoden zur Bestimmung ihres Gesamtvolumens in einem dispersen System behandeln, z. B. mit Hilfe der konduktometrischen Methode (27, 28), der Methode auf Grund von Messungen der Dielektrizitätskonstante solcher dispersen Systeme (29) und ähnlichem. Zu diesem Zweck kann man auch eine Reihe optischer Methoden gebrauchen. Mit dem Studium der Viskosität von Solen bzw. Suspensionen von Partikeln, die eine Form von Rotationsellipsoiden haben, befaßten sich z. B. *Kuhn* und Mitarb. (30, 31).

Zur vorliegenden theoretischen Arbeit kam es durch die Problemstellung der Koagulation von Kolloiden des Rübensaftes durch die Einwirkung von Kalkmilch als Koagulationsmittel.

Die Aggregation von Partikeln länglicher Form mit ihren Enden bzw. an den Enden

länglicher Kristalle ist eine häufige Erscheinung in den natürlichen Dispersionssystemen. Von diesem Standpunkt aus ergibt sich die Notwendigkeit des Studiums verschiedener Konfigurationen der Rotationsellipsoide im Raume auch in sogenannten lockeren Strukturen.

In dieser und ihr folgenden Studie werden Gleichungen für die Bestimmung des Volumens (der Voluminität φ) abgeleitet, welches die dreiachsigen Ellipsoide in einem dispersen System bei verschieden dichter Packung der Partikeln und die Rotationsellipsoide bei einigen typischen komplizierten Konfigurationen im Raum in sogenannten lockeren Strukturen einnehmen.

Berechnungen

Der folgende Abschnitt bringt die Ableitung der Gleichungen für die Voluminität φ eines Systems dreiachsiger Ellipsoide für einige typische Konfigurationen dichter Pakkung. Dabei handelt es sich um verschiedene Konfigurationen von Ellipsoiden gleicher Art – um monodisperse Systeme.

Einfache Konfiguration dreiachsiger Ellipsoide im Raume

System I

Bei dem „*System I*" mögen folgende Bedingungen gelten:

1. Die Halbachsen der dreiachsigen Ellipsoide a, b, c sind parallel zu den Achsen x, y, z des kartesischen Koordinatensystems ($a \| x$, $b \| y$, $c \| z$).

2. In der waagrecht liegenden Schicht der Ellipsoide berührt jedes von ihnen mindestens 4 benachbarte Ellipsoide.

3. Die Ellipsoide sind nebeneinander so in Reihen geordnet, daß die Halbachsen der zugehörigen Ellipsoide zusammen eine Gerade bilden (siehe Abb. 1).

Auf der waagrecht liegenden Schicht der Ellipsoide ruht eine weitere Schicht, die die gleiche Konfiguration der Ellipsoide wie die untere Schicht hat. Von der unendlich großen Zahl der verschiedensten Möglichkeiten der gegenseitigen Lage dieser Schichten wählte ich zur Analyse zwei Konfigurationen:

Ia. Die Schichten der Ellipsoide sind so geordnet, daß sich dieselben an ihren Enden berühren; die Halbachsen c dieser Ellipsoide bilden zusammen eine Senkrechte auf den Grundriß.

Verschiedene Konfigurationen von Ellipsoiden dieses Systems sind im Grundriß in Abb. 1 (I–V) veranschaulicht.

Die Projektionen der Ellipsoide aller Schichten decken sich im Grundriß.

Ib. Die Grundschicht der Ellipsoide ist identisch mit der Konfiguration der Ellipsoide, die in Abb. 1 dargestellt ist. Die weitere Schicht der Ellipsoide ruht auf der unteren Schicht derart, daß die einzelnen Ellipsoide in die Zwischenräume zwischen 4

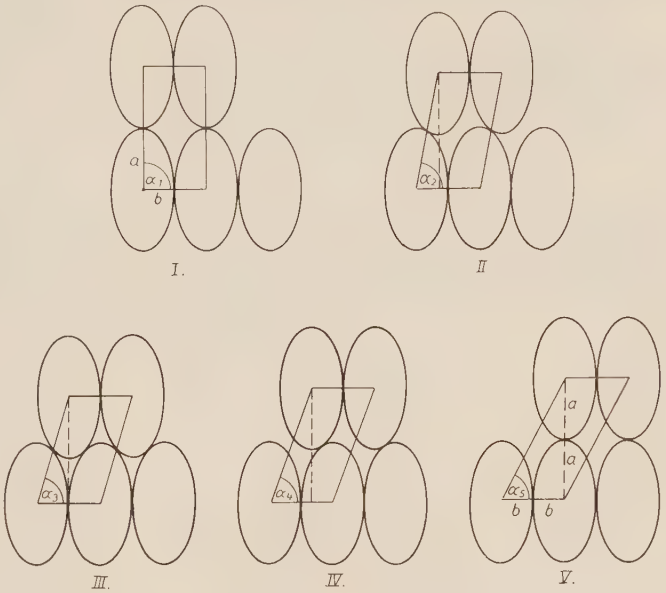


Abb. 1. Die Grundschicht der dreiachsigen Ellipsoide für die Konfiguration *Ia* und *Ib* im Grundriß (*System Ia*)

bzw. 3 benachbarte Ellipsoide der unteren Schicht fallen. Die Konfiguration der Ellipsoide im Raume ist durch die Projektion auf den Grundriß in den Abb. 2, 3 und 4 dargestellt. Die Ellipsoide der einzelnen Schichten sind mit den entsprechenden Nummern bezeichnet. Abb. 2 beschreibt eine elementare Konfiguration der Ellipsoide, die in Abb. 1, I dargestellt ist; diese Konfiguration ist identisch mit der Konfiguration V. Abb. 3 beschreibt die Konfiguration der Ellipsoide von Abb. 1, II. Die Lage der Ellipsoide IV ist ein Spiegelbild der Lage II. Abb. 4 beschreibt die Konfiguration der Ellipsoide III aus Abb. 1.

Die Berechnung der Porosität und der Voluminität disperser Systeme von Ellipsoiden

Unter dem Begriff „Porosität" (ε) versteht man das Verhältnis des freien Raumes zwischen den Ellipsoiden zum Gesamtvolumen des dispersen Systems.

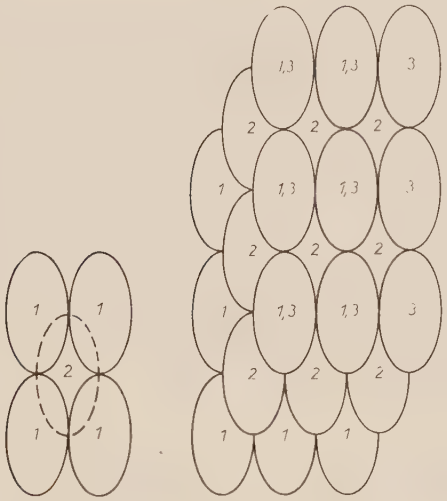


Abb. 2. *System Ib* (I) – Grundriß

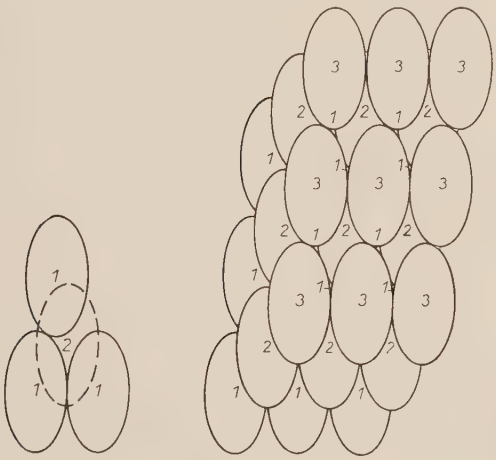


Abb. 3. *System Ib* (II) – Grundriß

Der Voluminität φ entspricht die folgende Gleichung:

$$\varphi = \frac{\Sigma V_e}{V}, \qquad [1]$$

wobei ΣV_e das Volumen der Ellipsoide und V das Gesamtvolumen des geprüften dispersen Systems ist.

Es gilt:

$$\varepsilon + \varphi = 1. \qquad [2]$$

Bei der Berechnung von φ bzw. ε bin ich ähnlich vorgegangen wie eine Reihe von Autoren, die sich mit der Frage der Konfiguration von Kugeln im Raum befaßt haben (9, 32). Ich definiere das Elementarprisma im Raum, berechne sein Volumen und bestimme das Gesamtvolumen der Ellipsoide, die sich in diesem Elementarprisma befinden.

Die Grundfläche des Elementarprismas bekommt man, wenn man die Mittelpunkte der 4 benachbarten Ellipsoide der gleichen Schicht miteinander verbindet. Die Kanten des Elementarprismas bekommt man durch Verbinden der Mittelpunkte dieser Ellipsoide mit den Mittelpunkten der korrespondierenden Ellipsoide der höheren Schicht.

Das Elementarprisma

System Ia: In Abb. 1 sind die Grundflächen der Elementarprismen von Ellipsoiden in den Konfigurationen I–V dargestellt. Die Verbindungen der Mittelpunkte der Ellipsoide, welche übereinanderliegen, bilden die Kanten des Elementarprismas; sie sind senkrecht zum Grundriß, ihre Länge ist $2c$.

System Ib: Die Grundfläche des Elementarprismas ist die gleiche wie im *System Ia*. Das Elementarprisma ist im Grundriß in der Abb. 5 dargestellt. Die Kanten des Elementarprismas schließen mit der Grundfläche

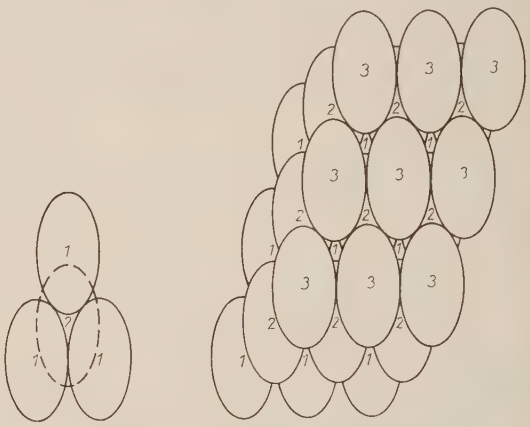


Abb. 4. *System Ib* (III) – Grundriß

keinen konstanten Winkel ein. Ihre Länge, sowie auch die Höhe des Prismas, ist eine Funktion der Größen a, b, c, α.

In dem Elementarprisma der *Systeme Ia* und *Ib* befinden sich stets 8 Ausschnitte von Ellipsoiden, die zusammen das Volumen eines ganzen Ellipsoides (V_e) einnehmen.

$$V_e = \frac{4}{3}\pi abc. \qquad [3]$$

Für φ gilt dann:

$$\varphi = \frac{\frac{4}{3}\pi abc}{V}, \qquad [4]$$

wobei V das Volumen des Elementarprismas bedeutet.

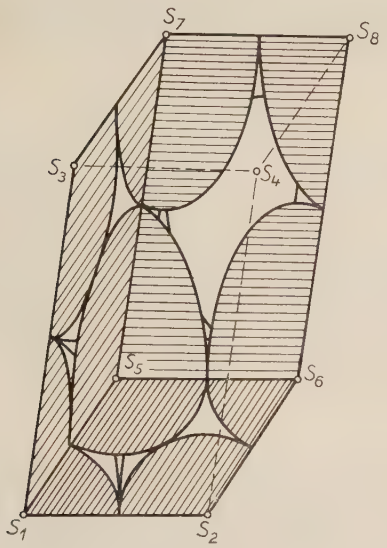


Abb. 5. Das Elementarprisma. *System Ib* (II) – Grundriß

System Ia

Die Kanten des Elementarprismas bezeichnen wir A, B, C. Es gilt: $B \| y$

$C \| z$.

A schließt mit der Kante B den Winkel α ein.

Die Grundfläche des Elementarprismas bildet ein Rechteck oder ein Rhomboid; der Winkel α ändert sich im Intervall von 90° ($\alpha = \pi/2$) bis zum Winkel $\alpha = \text{arctg}\,\frac{a}{b}$, wie aus Abb. 1 (I–V) ersichtlich ist. Die Konfiguration der Ellipsoide in der Lage V ist identisch mit der Konfiguration in der Lage I.

Berechnung des Volumens V des Elementarprismas

$$V = A_1 BC, \qquad [5]$$

wobei A_1 die Höhe des Rhomboids bzw. eine Seite des Rechteckes ist (Abb. 6).

$A_1 = f(\alpha)$; $B = 2b$; $C = 2c$.

Berechnung der Größe A_1.

$A_1 = f(\alpha)$; A_1 muß man durch zwei Funktionen ausdrücken, von denen: $A_1\,(\text{I}) = f_1(\alpha)$ für $\alpha_1 = 90°$ bis α_3 gilt (Abb. 1; I–III).

$A_1\,(\text{II}) = f_2(\alpha)$ für α_3 bis $\alpha_5 = \text{arctg}\,\frac{a}{b}$ gilt (Abb. 1; III–V).

$A_1\,(\text{I}) = f_1(\alpha)$:

Abb. 6 (I): Die Verbindungsgerade der Mittelpunkte der Ellipsen S_1 und S_3 schneidet diese in ihrem Berührungspunkte P_1. Seine Koordinaten in bezug auf den Mittelpunkt der Ellipse S_1 – als den Nullpunkt – sind a_1 und b_1.

Es gilt:

$$A_1 = 2a_1 \qquad [6]$$

$$\frac{a_1^2}{a^2} + \frac{b_1^2}{b^2} = 1 \qquad [7]$$

$$\frac{a_1}{b_1} = \text{tg}\,\alpha\ . \qquad [8]$$

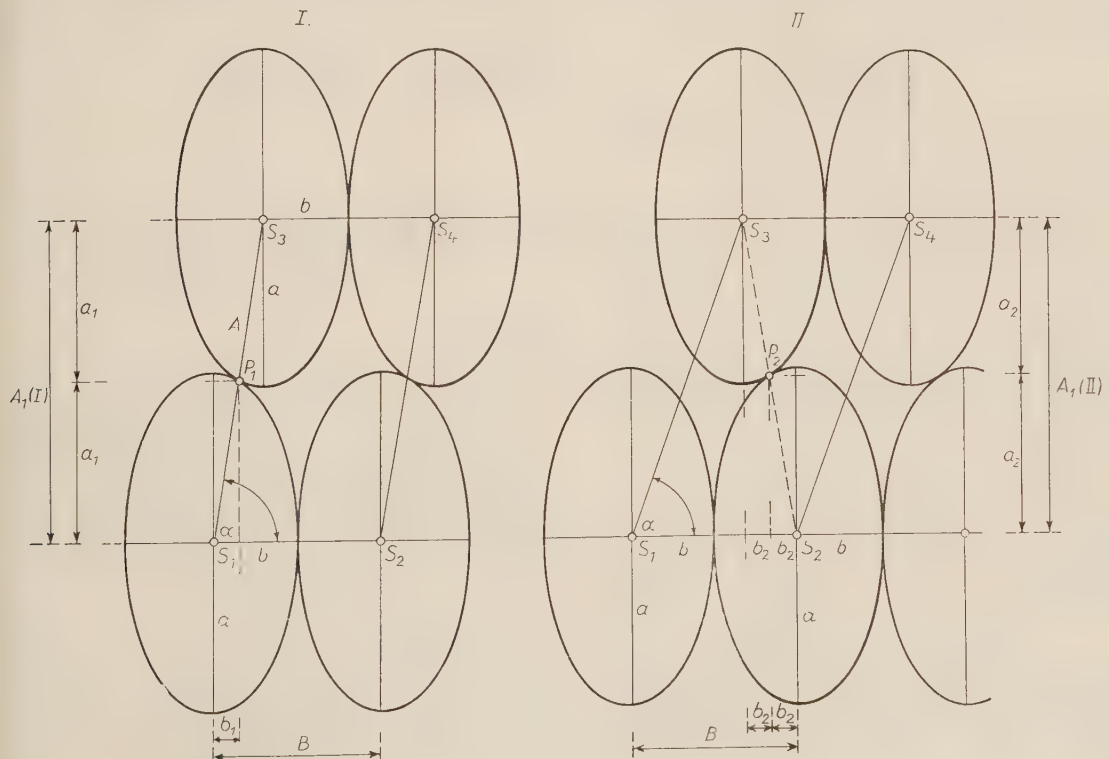


Abb. 6. Die Grundschicht dreiachsiger Ellipsoide für das *System Ia* und *Ib* – Grundriß

Durch Auflösung dieser Gleichungen erhält man:

$$A_1(\mathrm{I}) = \frac{2ab\,\mathrm{tg}\,\alpha}{\sqrt{b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha + a^2}} \quad . \qquad [9]$$

$A_1(\mathrm{II}) = f_2(\alpha)$:

Abb. 6(II): Die Verbindungsgerade der Mittelpunkte der Ellipsen S_2 und S_3 schneidet diese in ihrem Berührungspunkt P_2. Seine Koordinaten in Bezug auf den Mittelpunkt der Ellipse S_2 – als den Nullpunkt – sind a_2 und b_2.

Es gilt:

$$A_1(\mathrm{II}) = 2a_2 \qquad [10]$$

$$\frac{2a_2}{2b - 2b_2} = \frac{a_2}{b - b_2} = \mathrm{tg}\,\alpha \qquad [11]$$

$$\frac{a_2^2}{a^2} + \frac{b_2^2}{b^2} = 1 \, . \qquad [12]$$

Durch Auflösung dieser Gleichungen erhält man:

$$A_1(\mathrm{II}) = \frac{4a^2 b\,\mathrm{tg}\,\alpha}{b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha + a^2} \quad . \qquad [13]$$

Auf Grund der Gleichungen [4] und [5] kann man für die Voluminität φ folgende Gleichung schreiben:

$$\varphi = \frac{\frac{4}{3}\pi abc}{A_1 BC} \quad . \qquad [14]$$

Nach Einsetzen der Größen $A_1(\mathrm{I})$ bzw. $A_1(\mathrm{II})$, B und C, und nach weiterer Umformung bekommt man:

$$\varphi_{\mathrm{I}} = \frac{\pi\sqrt{b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha + a^2}}{6 \cdot b\,\mathrm{tg}\,\alpha} \quad . \qquad [15]$$

Die Formel gilt für das Intervall ($\alpha = 90°$ bis $\alpha = \alpha_3$]; (Abb. 1, I–III).

$$\varphi_{\mathrm{II}} = \frac{\pi(b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha + a^2)}{12ab\,\mathrm{tg}\,\alpha} \quad . \qquad [16]$$

Die Formel gilt für das Intervall $\left[\alpha_3 \text{ bis } \alpha_5 = \mathrm{arctg}\,\frac{a}{b}\right]$; (Abb. 1, III–V).

Aus der Gleichung [14] geht hervor, daß das Maximum der Funktion φ dem Minimum der Funktion A_1 entspricht und umgekehrt, da alle anderen Größen Konstanten sind; als Veränderliche bleibt nur A_1 [$A_1 = f(\alpha)$].

Die dichteste Packung der Ellipsoide im Raume (Abb. 1, III) entspricht dem niedrigsten Wert der Funktion A_1. Dieser ist durch den Schnittpunkt der Kurven beider Funktionen $A_1(\mathrm{I}) = f_1(\alpha)$ und

$$A_1(\mathrm{II}) = f_2(\alpha)$$

gegeben.

Für diese Konfiguration der Ellipsoide gilt:

$$A_1(\mathrm{I}) = A_1(\mathrm{II}). \qquad [17]$$

Durch Einsetzen von $A_1(\mathrm{I})$ und $A_1(\mathrm{II})$ erhält man die Gleichung:

$$\frac{2ab\,\mathrm{tg}\,\alpha}{\sqrt{b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha + a^2}} = \frac{4a^2 b\,\mathrm{tg}\,\alpha}{b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha + a^2} \quad . \qquad [18]$$

Durch Auflösung dieser Gleichung bekommt man den kleinsten Grenzwert der Größe $A_1(\mathrm{I})$ und $A_1(\mathrm{II})$:

$$\mathrm{tg}\,\alpha = \frac{a}{b}\sqrt{3} \, . \qquad [19]$$

Aus den Gleichungen [19], [15] und [16] ergeben sich für das Maximum der Voluminität φ (Abb. 1, III) folgende Werte:

$$\varphi_{\max} = \varphi_{\mathrm{I}} = \varphi_{\mathrm{II}} = \frac{\pi\sqrt{3}}{9} \, . \qquad [20]$$

Bei dieser dichtesten Packung (Abb. 1, III), welche dem Winkel $\alpha = \mathrm{arctg}\,\frac{a}{b}\sqrt{3}$ entspricht, berührt jedes der Ellipsoide weitere 6 Ellipsoide der gleichen Schicht, ein Ellipsoid der oberen und ein Ellipsoid der unteren Schicht; also im ganzen 8 Ellipsoide. Die Packungszahl ν für dieses System ist 4, da immer 2 Ellipsoide einen gemeinsamen Berührungspunkt haben. Für jede andere Konfiguration der Ellipsoide im Raume, die einem beliebigen Winkel α in dem Bereich $\alpha = \frac{\pi}{2}$ bis $\alpha = \mathrm{arctg}\,\frac{a}{b}$ (mit Ausnahme des Winkels $\alpha = \mathrm{arctg}\,\frac{a}{b}\sqrt{3}$) entspricht, ist die Packungszahl ν nur 3. Jedes Ellipsoid berührt 4 weitere Ellipsoide der gleichen Schicht, ein Ellipsoid der oberen und eines der unteren Schicht; also im ganzen 6 Ellipsoide. Der Übergang einer Konfiguration der Ellipsoide mit der Packungszahl $\nu = 3$ in die Konfiguration mit der Packungszahl $\nu = 4$ ist mit einer kontinuierlichen Änderung der Voluminität φ verbunden.

Die lockerste Konfiguration der Ellipsoide des *Systemes Ia* im Raume entspricht dem Maximum der Größen $A_1(\mathrm{I})$ und $A_1(\mathrm{II})$ (Abb. 1; I und V).

$A_1(\mathrm{I}) = f_1(\alpha)$, $A_1(\mathrm{II}) = f_2(\alpha)$. Diese Funktionen sind unstetig für $\alpha = \frac{\pi}{2}$, und deshalb kann man das Maximum mit Hilfe der Derivationsmethode nur für die Funktion $A_1(\mathrm{II})$ berechnen, die für das Intervall der Winkel $\alpha = \mathrm{arctg}\,\frac{a}{b}\sqrt{3}$ bis $\alpha = \mathrm{arctg}\,\frac{a}{b}$ gilt. Das Maximum $A_1(\mathrm{I})$ kann man auf Grund der Identität der Konfiguration der Ellipsoide in den Lagen I und V feststellen (Abb. 1). $A_1(\mathrm{I}) = A_1(\mathrm{II})$.

Auf Grund der Gleichung

$$A_1(\mathrm{II}) = \frac{4a^2 \cdot b \cdot \mathrm{tg}\,\alpha}{b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha + a^2} \qquad [13]$$

berechnet man mit Hilfe der ersten und zweiten Derivation den Winkel α, der dem Maximum entspricht. $\alpha = \mathrm{arctg}\,\frac{a}{b}$; diesem Winkel entspricht der Wert $A_1(\mathrm{II}) = 2a$.

$$A_{1\max} = A_1(\mathrm{I}) = A_1(\mathrm{II}) = 2a.$$

Dem Maximum $A_1(\mathrm{I})$ entspricht der Winkel $\alpha = \frac{\pi}{2}$.

Diese Werte kann man selbstverständlich auch direkt ohne Berechnung aus der Abb. 1 bestimmen.

Durch Einsetzen des Wertes $A_1 = 2a$ in die Gleichung [14] bekommt man den Minimalwert der Größen φ_{I} und φ_{II} für die lockerste Konfiguration der Ellipsoide im Raume nach dem *System Ia*.

$$\varphi_{\mathrm{I}} = \varphi_{\mathrm{II}} = \frac{\pi}{6} \quad . \qquad [21]$$

Die Gleichungen

$$\varphi_{(\mathrm{I})} = \frac{\pi}{6}\,\frac{\sqrt{b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha + a^2}}{b\,\mathrm{tg}\,\alpha} \qquad [15]$$

$$\varphi_{(\mathrm{II})} = \frac{\pi(b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha + a^2)}{12ab\,\mathrm{tg}\,\alpha} \qquad [16]$$

kann man umformen, indem man $\operatorname{tg}\alpha$ durch ein bestimmetes Vielfaches des Verhältnisses der Halbachsen der Ellipse a und b ausdrückt.

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{a}{b}\,x\,. \qquad [22]$$

(Der Größe x kommt die Bedeutung der Tangente des Winkels α_0 zu.

$$x = \operatorname{tg}\alpha_0. \qquad [22a]$$

Für $a = b$ gilt:

$$\operatorname{tg}\alpha = \operatorname{tg}\alpha_0 = x)\,. \qquad [22b]$$

Aus den Gleichungen [22], [15] und [16] erhält man:

$$\varphi_{(I)} = \frac{\pi}{6}\,\frac{\sqrt{x^2+1}}{x} \qquad [23]$$

$$\varphi_{(II)} = \frac{\pi(x^2+1)}{12x}\,. \qquad [24]$$

Auf diese Weise eliminiert man aus der Formel die Größen der Halbachsen. Wenn zwei Konfigurationen der Ellipsoide mit Halbachsen beliebiger Länge durch den gleichen Wert des Faktors x charakterisiert sind, dann sind die Ellipsoide im Raume in korrespondierenden Konfigurationen gruppiert, denen der gleiche Wert des freien Raumes zwischen den Ellipsoiden entspricht. Der Winkel der Verschiebung α ist naturgemäß verschieden; er richtet sich nach der Gleichung [22].

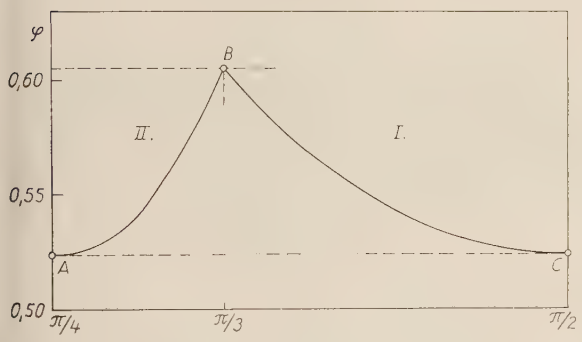


Abb. 7. Die Abhängigkeit der Voluminität φ dreiachsiger Ellipsoide im *System I a* von dem Faktor x.
Auf der Abszisse: Faktor x im Bogenmaß
Auf der Ordinate: Voluminität φ

In Abb. 7 ist die Abhängigkeit der Voluminität φ von dem Faktor x, der auf die Abszisse im Bogenmaß aufgetragen ist, dargestellt. Die Funktion $\varphi_I = f_1(\alpha)$ gilt für das Intervall $(x = \infty$ bis $x = \sqrt{3}]$; die Funktion $\varphi_{II} = f_2(\alpha)$ für das Intervall $[x = \sqrt{3}$ bis $x = 1]$.

Wie die Ergebnisse der Berechnung zeigen $\left(\varphi_{max} = \frac{\pi\sqrt{3}}{9}$ und $\varphi_{min} = \frac{\pi}{6}\right)$, sind die beiden Werte der Voluminität φ im Extrem unabhängig von dem Werte der Halbachsen der Ellipsoide. Die berechneten Werte gelten sowohl für ein dreiachsiges Ellipsoid wie auch für ein Rotationsellipsoid und die Kugel. (Die beiden letzten Körper sind spezielle Formen eines dreiachsigen Ellipsoides).

Im Falle von Rotationsellipsoiden bzw. von Kugeln setzen wir in den Gl. [15], [16] $a = b$, bzw. $a = b = r$.

System I b

Die Kanten des Elementarprismas bezeichne ich mit A, B, C.

Es gilt $B \| y$; A schließt mit der Kante B den Winkel α ein; C schließt mit der Kante A den Winkel β und mit der Kante B den Winkel γ ein. α und β sind scharfe Winkel. Der Winkel α ändert sich in demselben Intervall wie bei dem *System I a*; die Winkel β und γ sind Funktionen des Winkels α (siehe Abb. 1, 2, 3, 4 und 5).

Berechnung des Volumens des Elementarprismas V

$$V = A_1 B C_1 \qquad [25]$$

wobei A_1 = die Höhe des Rhomboids bzw. die Seite des Rechteckes, welches die Grundfläche des Elementarprismas bildet. (Abb. 6,8); $B = 2b$; C_1 = die Höhe des Elementarprismas (Abb. 9.)

$$A_1 = f(\alpha); \quad C_1 = F(\alpha);$$

A_1 muß man auch hier, gleich wie bei dem *System I a*, durch zwei Funktionen ausdrücken. Für diese wurden folgende Gleichungen abgeleitet:

$$A_1(I) = \frac{2ab\operatorname{tg}\alpha}{\sqrt{b^2\operatorname{tg}^2\alpha + a^2}} \qquad [9]$$

für $\left(\alpha = \frac{\pi}{2}$ bis $\alpha = \operatorname{arctg}\frac{a}{b}\sqrt{3}\right]$.

$$A_1(II) = \frac{4a^2 b\operatorname{tg}\alpha}{b^2\operatorname{tg}^2\alpha + a^2} \qquad [13]$$

für $\left[\alpha = \operatorname{arctg}\frac{a}{b}\sqrt{3}$ bis $\alpha = \operatorname{arctg}\frac{a}{b}\right]$.

Berechnung der Höhe C_1 des Elementarprismas

Abb. 8: Die Grundschicht der Ellipsoide bilden die Ellipsoide, deren Mittelpunkte wir mit S_1, S_2, S_3, S_4 bezeichnen. In den Zwischenraum dieser Ellipsoide fällt ein weiteres Ellipsoid der höheren Schicht. Sein Mittelpunkt sei S_5. Dieses Ellipsoid berührt die Ellipsoide der unteren Schicht in den Punkten P_1, P_2, P_3. Die Höhe des Elementarprismas C_1 (Abb. 9) ist durch die Senkrechte gegeben, die von dem Punkt S_5 auf die Grundfläche des Elementarprismas gefällt wird. Diese Grundfläche ist durch das Rhomboid (S_1, S_2, S_3, S_4) gegeben.

Die Größe C_1 wird als Funktion des Winkels α berechnet; $C_1 = F(\alpha)$.

Die Berührungspunkte je zweier Ellipsoide liegen auf der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte und teilen diese in zwei Hälften. Der Punkt P_1 teilt den Abstand $\overline{S_1 S_5}$ in die Hälfte, der Punkt P_2 den Abstand $\overline{S_3 S_5}$ und der Punkt P_3 den Abstand $\overline{S_2 S_5}$. Das Ellipsoid (S_5) be-

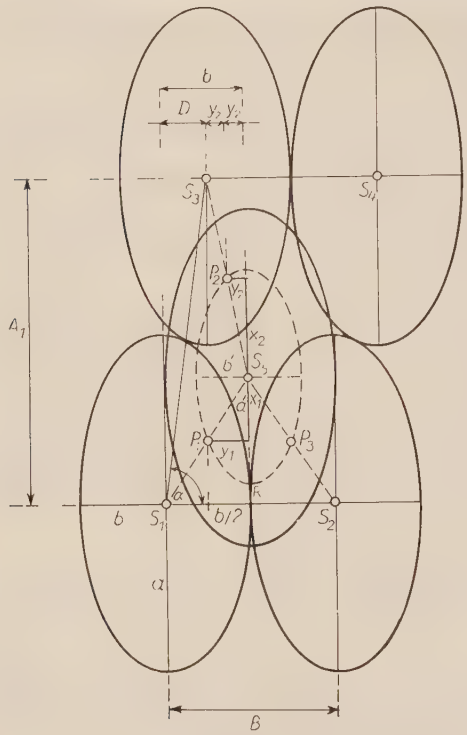


Abb. 8. Konfiguration dreiachsiger Ellipsoide – *System Ib* (II) im Grundriß

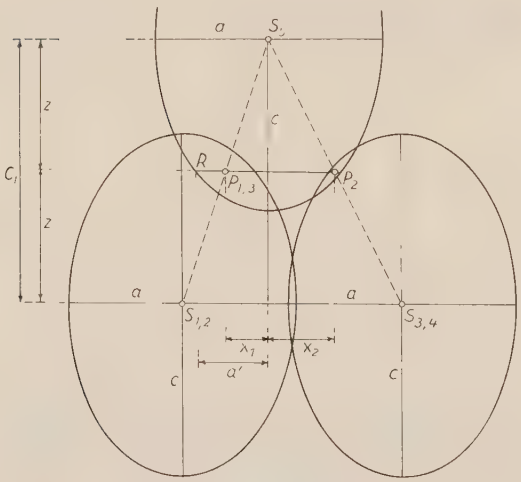


Abb. 9. Konfiguration dreiachsiger Ellipsoide – *System Ib* (II) im Aufriß

rührt nicht das Ellipsoid (S_4). Weil alle Berührungspunkte gleich weit von der Basis des Elementarprismas entfernt sind, liegen sie alle in einer Ebene, die parallel zu der Basis ist. Diese Ebene durchschneidet das Ellipsoid (S_5) in einer Kurve, welche eine Ellipse mit den Halbachsen a' und b' darstellt. Die Punkte P_1, P_2, P_3 sind Punkte dieser Ellipse. Für die Halbachsen a' und b' dieser Ellipse gilt:

$$\frac{a'}{b'} = \frac{a}{b} \ . \qquad [26]$$

Dem Punkte P_1 ordnen wir die Koordinaten x_1, y_1 zu (siehe Abb. 8), dem Punkte P_2 die Koordinaten x_2, y_2. Man kann schreiben:

$$\frac{(x_1)^2}{(a')^2} + \frac{(y_1)^2}{(b')^2} = 1 \ , \qquad [27]$$

$$\frac{(x_2)^2}{(a')^2} + \frac{(y_2)^2}{(b')^2} = 1 \ . \qquad [28]$$

Nach Abb. 8 gilt weiter:

$$y_1 = \frac{b}{2} \ , \qquad [29]$$

$$y_2 = \frac{b - D}{2} \ , \qquad [30]$$

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{A_1}{D} \ . \qquad [31]$$

Aus den Gleichungen [30] und [31] erhält man:

$$y_2 = \frac{b - \dfrac{A_1}{\operatorname{tg}\alpha}}{2} \ . \qquad [32]$$

Für A_1 gilt:

$$A_1 = \frac{2ab\operatorname{tg}\alpha}{\sqrt{b^2\operatorname{tg}^2\alpha + a^2}} \ , \qquad [9]$$

$$A_1 = 2x_1 + 2x_2. \qquad [33]$$

Auf der Ellipse mit den Halbachsen a' und b' (auf der Ellipse, die in Abb. 8 gestrichelt gezeichnet ist) wählte ich den Punkt R mit den Koordinaten $(a', 0)$, in bezug auf den Punkt S_5 als Nullpunkt. Dieser Punkt R liegt auch auf der Ellipse mit den Halbachsen a und c (Abb. 9). Seine zugehörigen Koordinaten sind (a', z).

Infolgedessen kann man schreiben:

$$\frac{(a')^2}{a^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \ . \qquad [34]$$

Nach Vereinfachung:

$$z = \frac{c}{a}\sqrt{a^2 - (a')^2} \ . \qquad [35]$$

Für C_1 gilt:

$$C_1 = 2z = \frac{2c}{a}\sqrt{a^2 - (a')^2} \ . \qquad [36]$$

Aus den Gleichungen [26], [27] und [29] setzt man die entsprechenden Größen in die Gleichung [36] ein. Nach der Vereinfachung bekommt man:

$$C_1 = \frac{c}{a}\sqrt{3a^2 - 4(x_1)^2} \ . \qquad [37]$$

x_1 berechnet man durch Auflösung der Gleichungen [26], [27], [28], [29], [32], [33], [9]. Nach der Vereinfachung erhält man:

$$x_1 = \frac{a\left(\sqrt{b^2\operatorname{tg}^2\alpha + a^2} - a\right)}{2b\operatorname{tg}\alpha} \ . \qquad [38]$$

Für die Voluminität φ gilt:

$$\varphi = \frac{\frac{4}{3}\pi abc}{V} = \frac{4\pi abc}{3A_1BC_1} \ . \qquad [39]$$

Durch Einsetzen der Größe C_1 aus der Gleichung [37] und Vereinfachung bekommt man:

$$\varphi = \frac{2\pi a^2}{3A_1\sqrt{3a^2 - 4(x_1)^2}} \quad . \qquad [40]$$

Für x_1 setzt man die Formel [38] und für A_1 die Formel [9] ein. Man erhält:

$$\varphi = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \sqrt{\frac{b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha + a^2}{b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha - a^2 + a\sqrt{b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha + a^2}}} \quad . \qquad [41]$$

Diese Formel beschreibt die Voluminität der Ellipsoide in der Konfiguration *Ib* als Funktion der Größen α, a, b; $\varphi = f(\alpha, a, b)$, wobei a und b die Halbachsen der Ellipsoide sind.

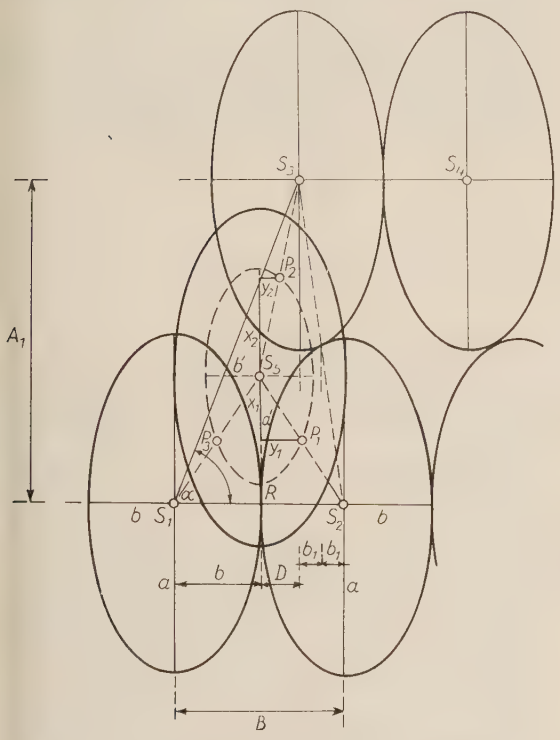


Abb. 10. Konfiguration dreiachsiger Ellipsoide – *System Ib* (IV) im Grundriß

Diese Formel [41] gilt, wie aus dem oben angeführten hervorgeht, für das Intervall der Winkel $\alpha = \frac{\pi}{2}$ bis $\alpha = \mathrm{arctg}\,\frac{a}{b}\sqrt{3}$.

Für das Intervall der Winkel $\alpha = \mathrm{arctg}\,\frac{a}{b}\sqrt{3}$ bis $\alpha = \mathrm{arctg}\,\frac{a}{b}$ (Abb. 1, III–V) gilt eine andere Funktion, die man auf ähnliche Weise ableitet (Abb. 10, 9).

Bei Berechnung der Funktion φ geht man von den Gleichungen [26], [27], [28], [29], [33], [13] aus.

Für y_2 leitet man aus der Abb. 10 folgende Formel ab:

$$y_2 = \frac{\frac{A_1}{\mathrm{tg}\,\alpha} - b}{2} \quad . \qquad [42]$$

Für die Größe A_1 gilt die Formel [13], für C_1 die Formel [37]; φ ist durch die Formel [40] gegeben. Durch Auflösung der Gleichungen [26], [27], [28], [29], [33], [13], [42], Einsetzen in die Formel [40] und weitere Vereinfachung erhält man:

$$\varphi = \frac{\pi(b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha + a^2)}{6a\sqrt{3b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha - a^2}} \quad . \qquad [43]$$

Die Gleichung [43] gilt für das Intervall der Winkel $\alpha = \mathrm{arctg}\,\frac{a}{b}\sqrt{3}$ bis $\alpha = \mathrm{arctg}\,\frac{a}{b}$.

In dem Falle einer Konfiguration von Rotationsellipsoiden bzw. von Kugeln setzt man in den Gleichungen [41] und [43] $a = b$, bzw. $a = b = r$.

Die Formeln:

$$\varphi_{(\mathrm{I})} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \sqrt{\frac{b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha + a^2}{b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha - a^2 + a\sqrt{b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha + a^2}}}, \qquad [41]$$

$$\varphi_{(\mathrm{II})} = \frac{\pi}{6a} \frac{(b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha + a^2)}{\sqrt{3b^2\,\mathrm{tg}^2\alpha - a^2}} \qquad [43]$$

kann man so vereinfachen, daß man $\mathrm{tg}\,\alpha$ durch ein bestimmtes Vielfaches des Verhältnisses der Halbachsen der Ellipse a und b ausdrückt.

$$\mathrm{tg}\,\alpha = \frac{a}{b}x. \qquad [22]$$

Aus den Gleichungen [41], [43] und [22] erhält man

$$\varphi_{\mathrm{I}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \sqrt{\frac{x^2 + 1}{x^2 - 1 + \sqrt{x^2 + 1}}} \quad , \qquad [44]$$

$$\varphi_{\mathrm{II}} = \frac{\pi(x^2 + 1)}{6\sqrt{3x^2 - 1}} \quad . \qquad [45]$$

Ebenso wie beim *System Ia* charakterisiert der Faktor x Konfigurationen der Ellipsoide in korrespondierendem Zustand, dem die gleiche Größe des freien Raumes zwischen den Ellipsoiden zugehört, und dies ohne Rücksicht auf die Dimensionen der Halbachsen. Der Winkel α ist abhängig von den Halbachsen a und b; er ist durch die Gleichung [22] bestimmt.

In Abb. 11 ist die Abhängigkeit der Voluminität φ vom Faktor x, welcher auf die

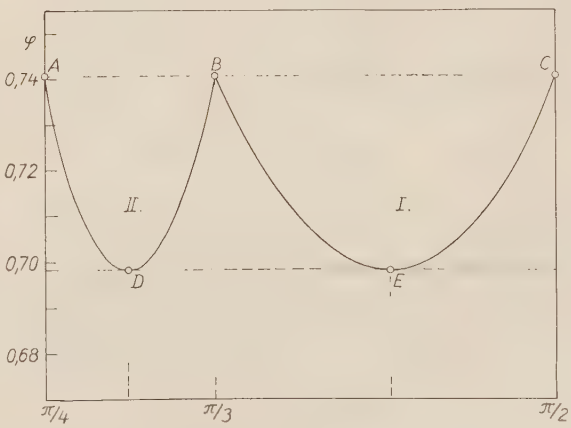


Abb. 11. Abhängigkeit der Voluminität φ dreiachsiger Ellipsoide im *System Ib* vom Faktor x.
Auf der Abszisse: Faktor x im Bogenmaß
Auf der Ordinate: Voluminität φ

Abszisse im Bogenmaß aufgetragen ist, beschrieben. Die Funktion $\varphi_I = f_1(\alpha)$ gilt für das Intervall $(x = \infty$ bis $x = \sqrt{3}]$, die Funktion $\varphi_{II} = f_2(\alpha)$ für das Intervall $[x = \sqrt{3}$ bis $x = 1]$.

Die dichteste Packung der Ellipsoide mit dem geringsten freien Zwischenraum bekommt man bei den Konfigurationen der Ellipsoide, die durch die Winkel $\alpha_1 = 90°$, $\alpha_3 = \text{arctg}\,\frac{a}{b}\sqrt{3}$ und $\alpha_5 = \text{arctg}\,\frac{a}{b}$ charakterisiert sind (die Konfiguration für α_5 ist identisch mit der Konfiguration für α_1).

Aus den Gl. [44], [45] erhält man φ_{max}.

$$\varphi_{(I)max} = \varphi_{(I)(II)max} = \varphi_{(II)max} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0{,}740\,. \quad [46]$$

Die Funktionen $\varphi_I = f_1(\alpha)$; $\varphi_{II} = f_2(\alpha)$ ergeben ein Minimum. Mit Hilfe der ersten und zweiten Derivation der Gl. [44] und [45] wurden die zugehörigen Werte berechnet.

$$\varphi_{(I)min} = \varphi_{(II)min} = \frac{2\pi}{9} = 0{,}698\,. \quad [47]$$

$\varphi_{(I)min}$ entspricht dem Winkel

$$\alpha = \text{arctg}\,3\,\frac{a}{b}\sqrt{\frac{5}{3}},$$

$\varphi_{(II)min}$ dem Winkel

$$\alpha = \text{arctg}\,\frac{a}{b}\sqrt{\frac{5}{3}}\,.$$

Wie die Rechenergebnisse zeigen

$$\left(\varphi_{max} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}},\quad \varphi_{min} = \frac{2\pi}{9}\right)$$

sind beide Werte der Voluminität φ im Extrem unabhängig von der Länge der Halbachsen der Ellipsoide. Die berechneten Werte gelten sowohl für ein dreiachsiges Ellipsoid, wie auch für ein Rotationsellipsoid, bzw. für die Kugel.

In der dichtesten Packung der Ellipsoide im Raume, welche den Winkeln $\alpha_1 = \frac{\pi}{2}$ und $\alpha_5 = \text{arctg}\,\frac{a}{b}$ entspricht, berührt jedes Ellipsoid 4 weitere Ellipsoide in der gleichen Schicht, 4 Ellipsoide in der oberen und 4 in der unteren Schicht, zusammen also 12 Ellipsoide. Die Packungszahl ν ist 6. In der dichtesten Packung der Ellipsoide, die dem Winkel $\alpha_3 = \text{arctg}\,\frac{a}{b}\sqrt{3}$ entspricht, ist die Packungszahl ν ebenfalls 6. Im Gegenteil zum vorigen Fall berührt jedes Ellipsoid 6 weitere Ellipsoide in der gleichen Schicht, 3 Ellipsoide in der unteren und 3 in der oberen Schicht. Die Ellipsoide nehmen in diesen beiden Fällen den gleichen Raum vom Gesamtvolumen des dispersen Systems ein. Für jeden anderen Winkel auf offenen Intervallen $\left(\frac{\pi}{2},\ \text{arctg}\,\frac{a}{b}\sqrt{3}\right)$ und $\left(\text{arctg}\,\frac{a}{b}\sqrt{3}\,,\ \text{arctg}\,\frac{a}{b}\right)$ berührt jedes Ellipsoid 4 Ellipsoide in der gleichen Schicht, 3 in der höheren und 3 in der unteren Schicht, zusammen 10 Ellipsoide; die Packungszahl ν ist 5. Der Übergang der Konfiguration der Ellipsoide mit der Packungszahl $\nu = 6$ auf die Konfiguration mit der Packungszahl $\nu = 5$ ist mit einer kontinuierlichen Veränderung der Voluminität φ verbunden.

Die lockerste Konfiguration der Ellipsoide im Raum mit dem größten Volumen der Zwischenräume entspricht den Winkeln

$$\alpha_2 = \text{arctg}\,3\,\frac{a}{b}\sqrt{\frac{5}{3}}$$

und

$$\alpha_4 = \text{arctg}\,\frac{a}{b}\sqrt{\frac{5}{3}}\,.$$

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit befaßt sich der Autor mit dem Studium einiger einfacherer Konfigurationen dreiachsiger Ellipsoide im Raume, in einer dichten Packung.

Es wurden allgemeine Formeln für die Berechnung der Voluminität φ einer Konfiguration dreiachsiger Ellipsoide $(a \neq b \neq c)$ mit der Packungszahl $\nu = 3$ und $\nu = 4$ (*System Ia*) und mit der Packungszahl $\nu = 5$ und $\nu = 6$ (*System Ib*) in Abhängigkeit von dem Winkel α abgeleitet. Der Winkel α charakterisiert die gegenseitige Lage zweier benachbarter Reihen von Ellipsoiden derselben Schicht. Die Gleichungen wurden auf Grund der Voraussetzung abgeleitet, daß alle Halbachsen der Ellipsoide der gleichen Art zueinander parallel sind.

Auch wenn die Forderung so einer Konfiguration dreiachsiger Ellipsoide im Raume in der Praxis wenig wahrscheinlich ist, haben die abgeleiteten Formeln Bedeutung für die Berechnung der Voluminität φ verschiedener Konfigurationen von Rotationsellipsoiden und Kugeln im Raume. Die beiden letzteren sind spezielle Fälle eines dreiachsigen Ellipsoids. Die Vorstellung einer Konfiguration von Rotationsellipsoiden $(a = b \neq c)$, bei der die Halbachsen c gegenseitig parallel wären, ist im Gegensatz zum vorigen Falle real.

In Extremen (Maximum, Minimum), welche diesen Konfigurationen angehören, nehmen dreiachsige Ellipsoide das gleiche Volumen im Raume ein wie Rotationsellipsoide oder Kugeln. Den Gleichungen wurde eine Form gegeben, welche die korrespondierenden Zustände von Konfigurationen der Ellipsoide, ohne Rücksicht auf die Länge ihrer Halbachsen, charakterisiert.

Schrifttum

1) *Grigorov, O. N., Z. P. Kozmina, A. V. Markovič* u. *D. A. Friedrichsberg,* Elektrokinetićeskije svojstva kapilljarnych sistem (Moskau-Leningrad, 1956).

2) *Manegold, E., R. Hoffmann* u. *K. Solf,* Kolloid-Z. **56**, 142 (1931).

3) *Manegold, E.*, Kolloid-Z. **70**, 1, 149 (1935).
4) *Manegold, E.* u. *H. Lindemann*, Kolloid-Z. **72**, 151 (1935).
5) *Manegold, E.*, Kolloid-Z. **80**, 253 (1937).
6) *Manegold, E.*, Kolloid-Z. **81**, 19 (1937).
7) *Manegold, E.* u. *K. Solf*, Kolloid-Z. **89**, 36 (1939).
8) *Manegold, E., Sakuzi Komagata* u. *E. Albrecht*, Kolloid-Z. **93**, 166 (1940).
9) *Hrubíšek, J.*, Kolloid-Beih. **53**, 385 (1941).
10) *Escher, B. G.*, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **43**, 1302 (1940); Chem. Abstr. **35**, 5011[1] (1941).
11) *Straubel, R.*, Kolloid-Z. **104**, 167 (1943).
12) *Straubel, R.*, Kolloid-Z. **106**, 81 (1944).
13) *Hudson, D. R.*, J. Appl. Phys. **20**, 154 (1949).
14) *Martin, J. J., W. L. McCabe* u. *C. C. Monrad*, Chem. Eng. Progress **47**, No 2, 91 (1951); Chem. Abstr. **45**, 4972[i] (1951).
15) *Smirnov, N. I.* u. *De Ep Li*, Žur. prikl. chim. **24**, 383; J. Applied chem. U.S.S.R. **24**, 419 (1951).
16) *Profit, A.*, L'Eau **40**, 185 (1953); **41**, 27, 71, 127, 163, 233 (1954); Chem. Abstr. **49**, 10670c (1955).
17) *Robinson, J. V.*, J. Phys. Colloid Chem. **53**, 1042 (1949).
18) *Robinson, J. V.*, J. Phys. Colloid Chem. **55**, 455 (1951).
19) *Donnet, J. B.*, J. chim. phys. **48**, 563 (1951).
20) *Maron, S. H.* u. *Shiu-Ming Fok*, J. Colloid Sci. **8**, 540 (1953).
21) *Williams, P. S.*, J. Appl. Chem. (London) **3**, 120 (1953).
22) *Wilson, B. W.*, Austral. J. Appl. Sci. **3**, 252 (1952); Chem. Abstr. **46**, 9936a (1952).
23) *Wilson, B. W.*, Austral. J. Appl. Sci. **4**, 274 (1953); Chem. Abstr. **47**, 9065d (1953).
24) *Manley, R. St. J.* u. *S. G. Mason*, J. Colloid. Sci. **7**, 354 (1952); Chem. Abstr. **47**, 1461b (1953).
25) *Manley, R. St. J.* u. *S. G. Mason*, Can. J. Chem. **32**, 763 (1954); Chem. Abstr. 1405d (1955).
26) *Sweeny, K. H.* u. *R. D. Geckler*, J. Appl. Phys. **25**, 1135 (1954).
27) *Fricke, H.*, The physical. rev. **24**, sec. ser. 575 (1924).
28) *Fricke, H.*, J. Appl. Phys. **24**, 644 (1953).
29) *Altshuller, A. P.*, J. Phys. Chem. **58**, 544 (1954).
30) *Kuhn, W.* u. *H. Kuhn*, Helv. Chim. Acta **28**, 97 (1945).
31) *Kuhn, A.*, Kolloidchemisches Taschenbuch, 420 (Leipzig 1953).
32) *Slichter, Ch. S.*, Ann. Rep. U. S. Geol. Surv. **19**, II. 295 (1897/98), ref. ad [1,9].

Aus dem Chemischen Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Abteilung Glycide und Biochemie, Bratislava (ČSR)

Die Verteilung und Aggregation der Ellipsoide im Raume (II)

Typische, kompliziertere Konfigurationen von Rotationsellipsoiden in sogenannten lockeren Strukturen

Von Rudolf Kohn

Mit 10 Abbildungen in 12 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 14. Mai 1960)

In der vorangegangenen Arbeit (1) wurden einige einfachere Konfigurationen dreiachsiger Ellipsoide mit einer dichten Packung mit Packungszahlen $\nu = 4$ bis 6 behandelt.

In dieser Arbeit seien einige typische kompliziertere Konfigurationen von Rotationsellipsoiden, lockere Strukturen, besprochen. Für verschiedene Konfigurationen wird die Änderung der Voluminität des Systems φ als eine Funktion des Verhältnisses der langen zur kurzen Halbachse der Rotationsellipsoide geprüft, wobei das Volumen jedes Ellipsoides konstant bleibt $\left(\varphi = F\left(\frac{c}{a}\right);\ V_e = \text{konst.}\right)$. Eine ähnliche Funktion wird für das Gesamtvolumen V, das ist für das Gesamtvolumen der Ellipsoide zusammen mit den Zwischenräumen, verfolgt $\left(V = G\left(\frac{c}{a}\right);\ V_e = \text{konst.}\right)$. Wiederum werden Ellipsoide der gleichen Art, das heißt monodisperser Systeme, angenommen.

Berechnungen

Bei der Analyse verschiedener Konfigurationen der Rotationsellipsoide im Raume wird ähnlich wie in der vorangegangenen Arbeit (1) verfahren. Zur Analyse wurden folgende Konfigurationen der Rotationsellipsoide gewählt:

System II

Die Rotationsellipsoide mit den Halbachsen $(a = b < c)$ sind mit ihren langen Halbachsen c so orientiert, daß diese in den Kanten eines Würfels liegen (Abb. 1). Jedes Ellipsoid berührt 8 weitere Ellipsoide; die Packungszahl $\nu = 4$.

Der Elementarkörper dieses Systems ist ein Würfel mit der Kantenlänge $2d$ (Abb. 2). Der Elementarwürfel enthält, wie aus der Abb. 1 hervorgeht, 12 Ausschnitte der Ellipsoide, die zusammen ein Volumen von 3 ganzen Ellipsoiden haben.

Für die Voluminität φ können wir dann schreiben:

$$\varphi = \frac{\Sigma V_e}{V} = \frac{3\,\frac{4}{3}\,\pi\, a^2 c}{8d^3} = \frac{\pi a^2 c}{2d^3}\ . \qquad [1]$$

Für die Berechnung der Voluminität φ hat man die Formel für die Größe d abzuleiten.

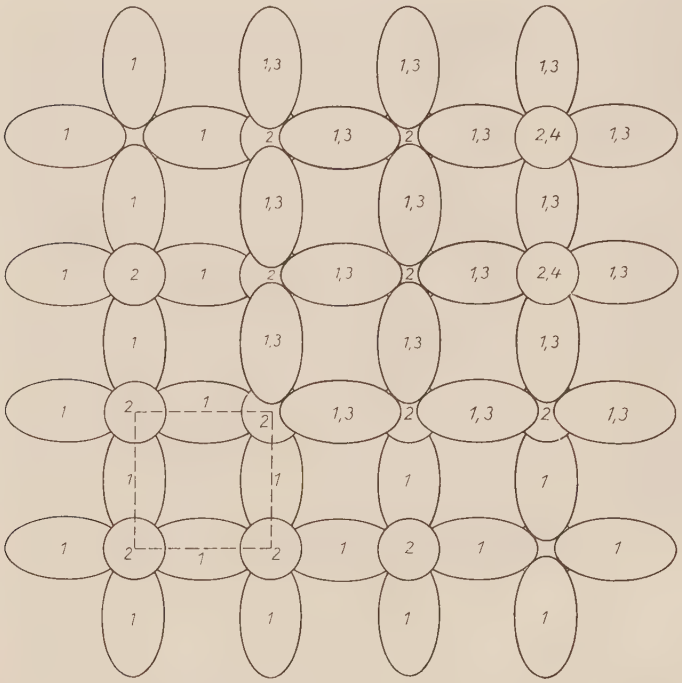


Abb. 1. Konfiguration der Rotationsellipsoide – *System II* im Grundriß

Durch die Halbachsen a und c zweier sich berührender Rotationsellipsoide führt man eine Ebene, die die Ellipsoide in zwei Ellipsen mit den Halbachsen a und c schneidet. Den Berührungspunkt der Ellipsen bezeichnet man mit P. Der Punkt P hat in bezug zum Mittelpunkt der Ellipse S_1 – als den Nullpunkt – die Koordinaten x_1 und y_1. Die Tangente in diesem Punkt schließt mit der Abszisse den Winkel 45° ein. Der Richtungsfaktor der Tangente ist $k_t = -1$. Nach der Abb. 2 kann man folgende Gleichungen schreiben:

$$\frac{x_1^2}{c^2} + \frac{y_1^2}{a^2} = 1\,, \qquad [2]$$

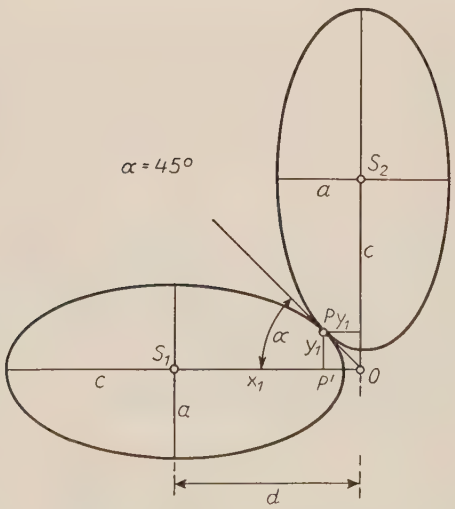


Abb. 2. Schnitt durch die Rotationsellipsoide in der Konfiguration *II* mit der Ebene, die durch die Halbachsen a und c geführt ist

$$k_t = -\frac{a^2 x_1}{c^2 y_1} = -1\,, \qquad [3]$$

$$d = x_1 + y_1\,. \qquad [4]$$

Durch Auflösung dieser Gleichungen bekommt man:

$$d = \sqrt{a^2 + c^2}\,. \qquad [5]$$

Durch Einsetzen von d in die Gleichung [1] und Vereinfachen erhält man:

$$\varphi = \frac{\pi a^2 c}{2(a^2 + c^2)^{\frac{3}{2}}}\,. \qquad [6]$$

Der Faktor f gibt das Verhältnis der Achsen a und c an.

$$\frac{c}{a} = f\,. \qquad [7]$$

Durch Einsetzen in die Gleichung [6] bekommt man:

$$\varphi = \frac{\pi f}{2(1 + f^2)^{\frac{3}{2}}}\,. \qquad [8]$$

Diese Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Voluminität φ vom Verhältnis f der langen zur kurzen Halbachse des Rotationsellipsoides. Für ein System von Kugeln, wo $f = 1$, ergibt sich $\varphi_k = \frac{\pi}{4\sqrt{2}} = 0{,}555$. Diese Funktion [8] ist in Abb. 3 durch die Kurve a dargestellt. Einzelwerte sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Die Berechnung wurde für den Bereich $f = 1$ bis $f = 10$ durchgeführt, das ist für ein System von Kugeln bis zu einem System von Rotationsellipsoiden, deren lange Halbachse 10 mal so lang ist wie die kurze. In letzterem Falle erhält man $\varphi_{(10)} = 0{,}0155$. In der Tab. 1 sind auch die Dimensionen der Halbachsen a und c angeführt, wobei für $f = 1$ die Werte $a = c = 1$ gewählt wurden.

Tabelle 1

f	a	c	φ	$\frac{V}{V_0}$
1	1	1	0,555	1
1,5	0,874	1,310	0,402	1,38
2	0,794	1,587	0,281	1,98
3	0,693	2,080	0,149	3,73
4	0,630	2,520	0,090	6,20
5	0,585	2,924	0,059	9,37
6	0,550	3,302	0,042	13,3
7	0,523	3,660	0,031	17,9
8	0,500	4,000	0,024	23,2
9	0,481	4,327	0,019	29,2
10	0,464	4,642	0,015	35,9

Wie die Ergebnisse in der Tab. 1 zeigen, sinkt die Voluminität φ des Systems von Rotationsellipsoiden rasch mit der Änderung der Kugelform der Teilchen auf eine Form länglicher Rotationsellipsoide. Beim System von Kugeln nehmen die Körper 55,5% des Gesamtvolumens ein; im Falle der Rotationsellipsoide, bei $c = 10a$, nehmen die Körper nur 1,5% des Gesamtvolumens ein. In diesem Falle handelt es sich um eine

typische lockere Struktur des dispersen Systems.

Mit Rücksicht auf die theoretischen Fragen der Aggregation und Sedimentation interessierte uns, auf welche Weise sich das Gesamtvolumen des Systems (Volumen der Partikel + Zwischenräume) ändert, wenn man bei konstantem Volumen einzelner Partikel nur die Dimensionen der Halbachsen der Ellipsoide a und c ändert. Als Grundsystem wählen wir das System der Kugeln.

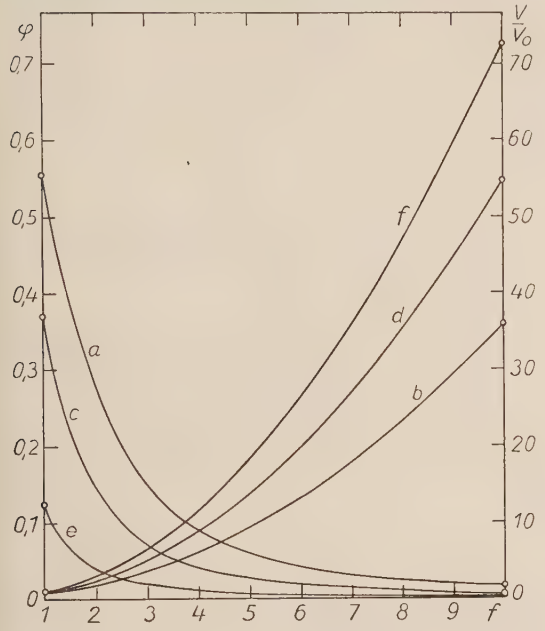


Abb. 3. Abhängigkeit der Voluminität φ und der Größe V/V_0 vom Verhältnis der Halbachsen der Ellipsoide f

Auf der Abszisse: $f = \frac{c}{a}$

Auf der Ordinate: Voluminität φ
Verhältnis V/V_0

φ: a ..... System II
c ..... System III
e ..... System IV

$\frac{V}{V_0}$: b ..... System II
d ..... System III
f ..... System IV

Für das Volumen des Elementarwürfels ($f = 1$) gilt:

$$V_0 = 8d^3 = 16\sqrt{2}r^3. \qquad [9]$$

Auf ähnliche Weise kann man das Volumen des Elementarwürfels für die Systeme von Rotationsellipsoiden ausdrücken.

$$V = 8d^3 = 8a^3(1 + f^2)^{\frac{3}{2}}. \qquad [10]$$

Man kann weiter schreiben:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{a^3(1 + f^2)^{\frac{3}{2}}}{2\sqrt{2}\, r^3}. \qquad [11]$$

Das Volumen der Elementarkörper, der Rotationsellipsoide und der Kugeln, wählten wir gleich groß; deshalb:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi a^2 c. \qquad [12]$$

Durch Einsetzen der entsprechenden Werte in die Gleichung [7] und weitere Vereinfachung erhält man:

$$r^3 = a^3 f. \qquad [13]$$

Durch Auflösung der Gl. [11] und [13] bekommt man:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{(1 + f^2)^{\frac{3}{2}}}{2\sqrt{2}\, f}. \qquad [14]$$

Diese Gleichung zeigt, auf welche Weise sich das Gesamtvolumen des Systems ändert, wenn man bei dem gleichen Volumen der einzelnen Partikel nur die Halbachsen der Rotationsellipsoide a und c ändert. Diese Funktion ist in Tab. 1 in der Kolonne 5 und auf der Abb. 3 durch die Kurve b beschrieben. Bei höheren Werten von f wächst das Gesamtvolumen des Systems im Vergleich zur Konfiguration von Kugeln stark an; es handelt sich um eine lockere Struktur der gruppierten Partikel.

System III

Die Rotationsellipsoide ($a = b < c$) sind mit ihren langen Halbachsen so orientiert, daß die Halbachsen der Ellipsoide, die einander berühren, gegenseitig den Winkel $\alpha = 109°28'16''$ einschließen. Jedes Ellipsoid berührt 6 weitere Ellipsoide. Die Packungszahl $\nu = 3$. Diese Konfiguration, die in der Abb. 4 dargestellt ist, ist eine Analogie des Aufbaues eines Diamantkristalles. In diesem entspricht die Lage der Kohlenstoffatome den Durchschnittspunkten von 4 verlängerten langen Halbachsen einander sich berührender Ellipsoide. Das Elementarprisma dieser Konfiguration ist im Grundriß und im

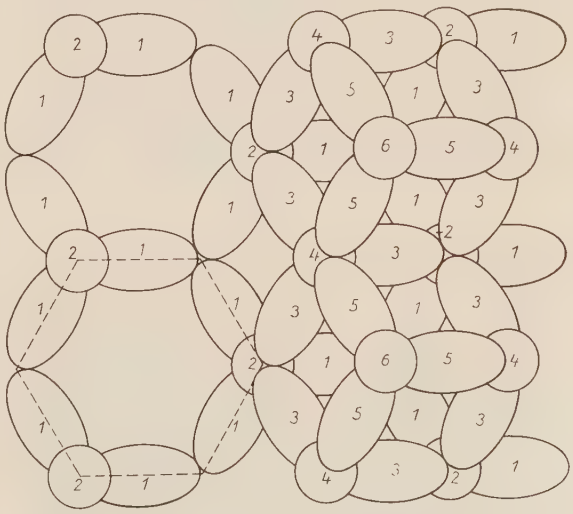


Abb. 4. Konfiguration der Rotationsellipsoide – *System III* im Grundriß

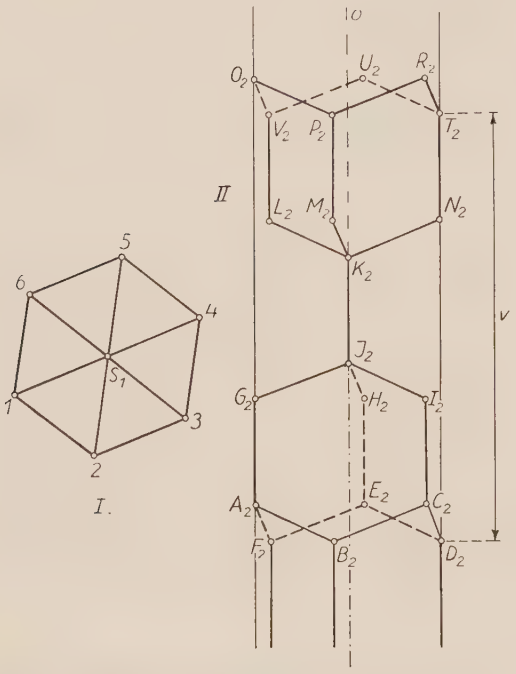


Abb. 5. Schema des Elementarprismas – *System III (a)*

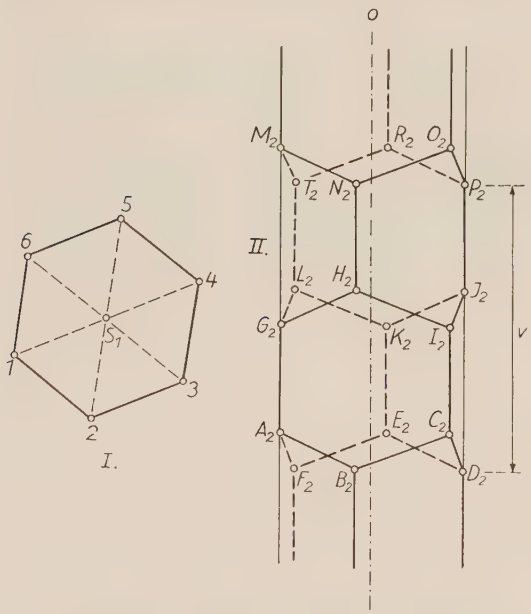


Abb. 6. Schema des Elementarprismas – *System III (b)*

Aufriß in der Abb. 5 dargestellt. Einzelne Punkte stellen die Durchschnittspunkte der 4 verlängerten Halbachsen der Ellipsoide dar, die einander berühren. Die Linienabschnitte fallen mit den langen Achsen der Ellipsoide zusammen. Die Höhe des Elementarprismas bezeichnen wir mit v. Die Punkte im Grundriß, mit den Nummern 1 bis 6 bezeichnet, haben folgende Bedeutung:

$1 \equiv A_1 \equiv G_1 \equiv O_1$
$2 \equiv B_1 \equiv M_1 \equiv P_1$ Der Punkt S_1 ist gleichzeitig
$3 \equiv C_1 \equiv I_1 \equiv R_1$ die Projektion der Achse
$4 \equiv D_1 \equiv N_1 \equiv T_1$ des Elementarprismas o.
$5 \equiv E_1 \equiv H_1 \equiv U_1$
$6 \equiv F_1 \equiv L_1 \equiv V_1$
$S_1 \equiv J_1 \equiv K_1 \equiv o_1$.

Den oben angeführten Bedingungen entspricht noch eine andere Konfiguration von Ellipsoiden, die schematisch in der Abb. 6 dargestellt ist (*System IIIb*). Diese Konfiguration unterscheidet sich von der vorigen dadurch, daß alle langen Halbachsen der Ellipsoide im Mantel des Elementarprismas plaziert sind, wie auch aus der Abb. 6 hervorgeht. Die Punkte im Grundriß, die mit den Nummern 1 bis 6 bezeichnet sind, haben folgende Bedeutung:

$1 \equiv A_1 \equiv G_1 \equiv M_1$
$2 \equiv B_1 \equiv H \equiv N_1$
$3 \equiv C_1 \equiv I_1 \equiv O_1$ Der Punkt S_1 ist die Pro-
$4 \equiv D_1 \equiv J_1 \equiv P_1$ jektion der Achse des Elemen-
$5 \equiv E_1 \equiv K_1 \equiv R_1$ tarprismas o.
$6 \equiv F_1 \equiv L_1 \equiv T_1$

Den beiden Konfigurationen entspricht der gleiche Wert der Voluminität φ, wie wir uns durch Berechnung überzeugen können.

Im weiteren befassen wir uns deshalb nur mit der Konfiguration der Ellipsoide, die in den Abb. 4 und 5 (*System IIIa*) angeführt ist.

Das Elementarprisma ist ein sechskantiges Prisma von der Höhe v. Die Basis bildet ein regelmäßiges Sechseck (Abb. 5). Die Höhe des Elementarprismas wählen wir so, daß es in sich gerade alle voneinander unterschiedlichen Lagen der Ellipsoide im Raume enthält.

Zur Berechnung des Volumens des Elementarprismas muß man die Seite des regelmäßigen Sechseckes l und die Höhe des Prismas v kennen.

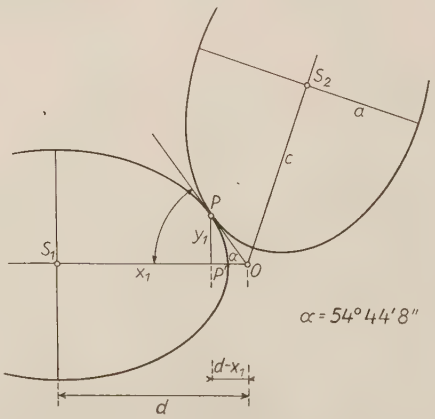


Abb. 7. Schnitt der Rotationsellipsoide in der Konfiguration *III* mit der Ebene, die durch die Halbachsen a und c geführt wird (Detail)

Berechnung der Seite der Grundfläche l:

In Abb. 7 ist der Schnitt einer Ebene durch zwei sich gegenseitig berührende Ellipsoide dargestellt. Die Ebene wurde durch ihre Halbachsen c geführt. Die Tangente im Berührungspunkt $P(x_1, y_1)$ schließt mit den verlängerten Halbachsen c den Winkel

$$\alpha = \frac{\gamma}{2} = 54°44'8''$$

ein.

Den Abstand des Mittelpunktes des Ellipsoides S_1 bzw. S_2 vom Durchschnittspunkt O der prolongierten Halbachsen der Ellipsen bezeichnen wir mit d.

Zur Berechnung von d kann man folgende Gleichungen schreiben:

$$\frac{x_1^2}{c^2} + \frac{y_1^2}{a^2} = 1\,, \qquad [15]$$

$$-\frac{a^2 x_1}{c^2 y_1} = k_t\,, \qquad [16]$$

$$\frac{y_1}{-(d - x_1)} = k_t\,. \qquad [17]$$

Für den Richtungsfaktor der Tangente im Punkte P gilt bei $\alpha = 54°44'8''$:

$$k_t = -\operatorname{tg}\frac{\gamma}{2} = -\operatorname{tg}\alpha = -1{,}4142 = -\sqrt{2}. \qquad [18]$$

Durch Auflösung der Gleichungen [15], [16], [17], [18] erhält man:

$$d = \sqrt{\frac{a^2 + 2c^2}{2}}\,. \qquad [19]$$

Für die Seite der Basis des Elementarprismas l (Abb. 8) gilt:

$$l = 2d'. \qquad [20]$$

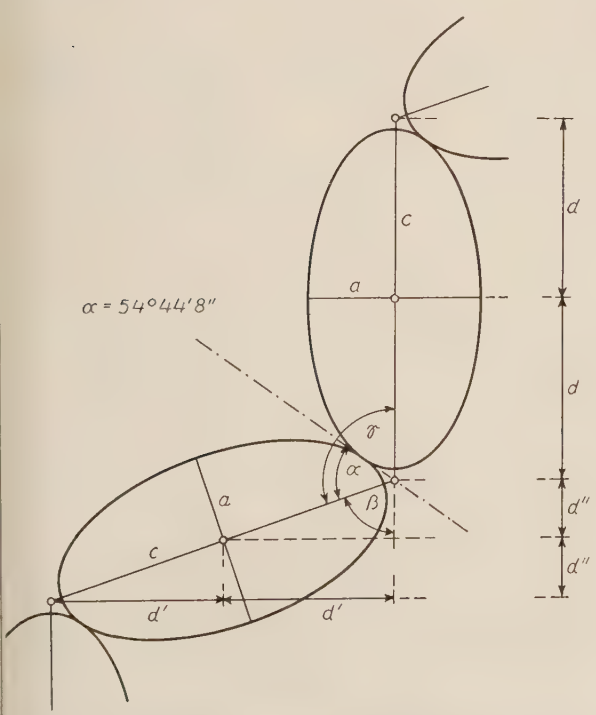


Abb. 8. Schnitt der Rotationsellipsoide in der Konfiguration *III* mit der Ebene, die durch die Halbachsen a und c geführt wird

Für $\gamma = 109°28'16''$ ist der Winkel $\beta = 70°31'44''$.

$$\cos\beta = \frac{1}{3}, \quad \sin\beta = \frac{2}{3}\sqrt{2}\,, \qquad [21]$$

$$d' = d\sin\beta. \qquad [22]$$

Aus den Gleichungen [19], [20], [21], [22] ergibt sich:

$$l = \frac{4}{3}\sqrt{a^2 + 2c^2}\,. \qquad [23]$$

Für die Grundfläche des Elementarprismas Q, die ein regelmäßiges Sechseck mit der Seite l darstellt, gilt die Formel:

$$Q = \frac{8}{\sqrt{3}}(a^2 + 2c^2)\,. \qquad [24]$$

Die Höhe des Elementarprismas ist durch die Gleichung [25] gegeben, wie es aus Vergleichen der Abb. 5 und 8 hervorgeht.

$$v = 6(d + d''). \qquad [25]$$

Für d'' gilt weiter:

$$d'' = d\cos\beta. \qquad [26]$$

Durch Einsetzen der Werte der Gleichungen [19] und [21] erhält man:

$$d'' = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{a^2 + 2c^2}{2}}\,. \qquad [27]$$

Aus den Gleichungen [25] und [27] folgt:

$$v = 8\sqrt{\frac{a^2 + 2c^2}{2}}\,. \qquad [28]$$

Das Volumen des Elementarprismas V:

$$V = \frac{64}{\sqrt{6}}(a^2 + 2c^2)^{\frac{3}{2}}\,. \qquad [29]$$

In das Elementarprisma kommen 19 Ellipsoide zu liegen (Abb. 4 und 5); davon 7 ganze und 12 Ausschnitte von Ellipsoiden. Das Gesamtvolumen gleicht dem Volumen 12 ganzer Ellipsoide.

Für die Voluminität dieses Systems φ gilt:

$$\varphi = \frac{12\,\frac{4}{3}\pi a^2 c}{\frac{64}{\sqrt{6}}(a^2 + 2c^2)^{\frac{3}{2}}} = \sqrt{\frac{3}{8}}\,\frac{\pi a^2 c}{(a^2 + 2c^2)^{\frac{3}{2}}}\,. \qquad [30]$$

Setzt man in die Formel [30] den Ausdruck [7], dann erhält man:

$$\varphi = \sqrt{\frac{3}{8}}\,\frac{\pi f}{(1 + 2f^2)^{\frac{3}{2}}}\,. \qquad [31]$$

Diese Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Voluminität φ des gegebenen Systems von dem Verhältnis der Halbachsen

Tabelle 2

f	φ	$\frac{V}{V_0}$
1	0,370	1,00
1,5	0,224	1,66
2	0,143	2,60
3	0,070	5,31
4	0,0406	9,12
5	0,0264	14,0
6	0,0185	20,0
7	0,0137	27,1
8	0,0105	35,3
9	0,0083	44,5
10	0,0068	54,8

der Ellipsoide $\frac{c}{a}$. Die Werte, berechnet für $f = 1$ (Konfiguration von Kugeln) bis zu $f = 10$ (Rotationsellipsoide einer ziemlich länglichen Form), führen wir in der Tab. 2 und in der Abb. 3 durch die Kurve *c* an.

Ähnlich wie bei der vorigen Konfiguration von Ellipsoiden kann man berechnen, wie sich das Gesamtvolumen des geprüften Systems ändert, wenn man bei konstantem Volumen der Ellipsoide nur die Länge ihrer Halbachsen *a* und *c* variiert. Als Grundsystem wurde das System der Kugeln gewählt.

Für den Ausdruck $\frac{V}{V_0}$ leiten wir ab:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{(1 + 2f^2)^{\frac{3}{2}}}{3\sqrt{3}\,f} \,. \qquad [32]$$

Die Rechenergebnisse für $f = 1$ bis $f = 10$ sind in der Tab. 2 und in der Abb. 3 durch die Kurve *d* dargestellt. Wie die Resultate zeigen, kommt es durch Verlängerung der Rotationsellipsoide schon rascher als beim *System II* zur Bildung einer lockeren Struktur.

System IV

Das *System IV*, das für die gleiche Konfiguration von Kugeln im Raume auch das System *Heesch-Laves* (2) genannt wird, unterscheidet sich von dem vorher beschriebenen *System III* dadurch, daß das Raumskelett immer durch ein Paar von Ellipsoiden gebildet wird (Abb. 9).

Die langen Halbachsen jedes Paares von Ellipsoiden liegen in derselben Geraden, und die Ellipsoide berühren einander an den Gipfeln. Jedes Ellipsoid berührt also nur 4 weitere Ellipsoide; die Packungszahl $\nu = 2$. Diese von mir beschriebene Konfiguration ergibt die bis jetzt bekannte lockerste Konfiguration der Ellipsoide im Raume, die

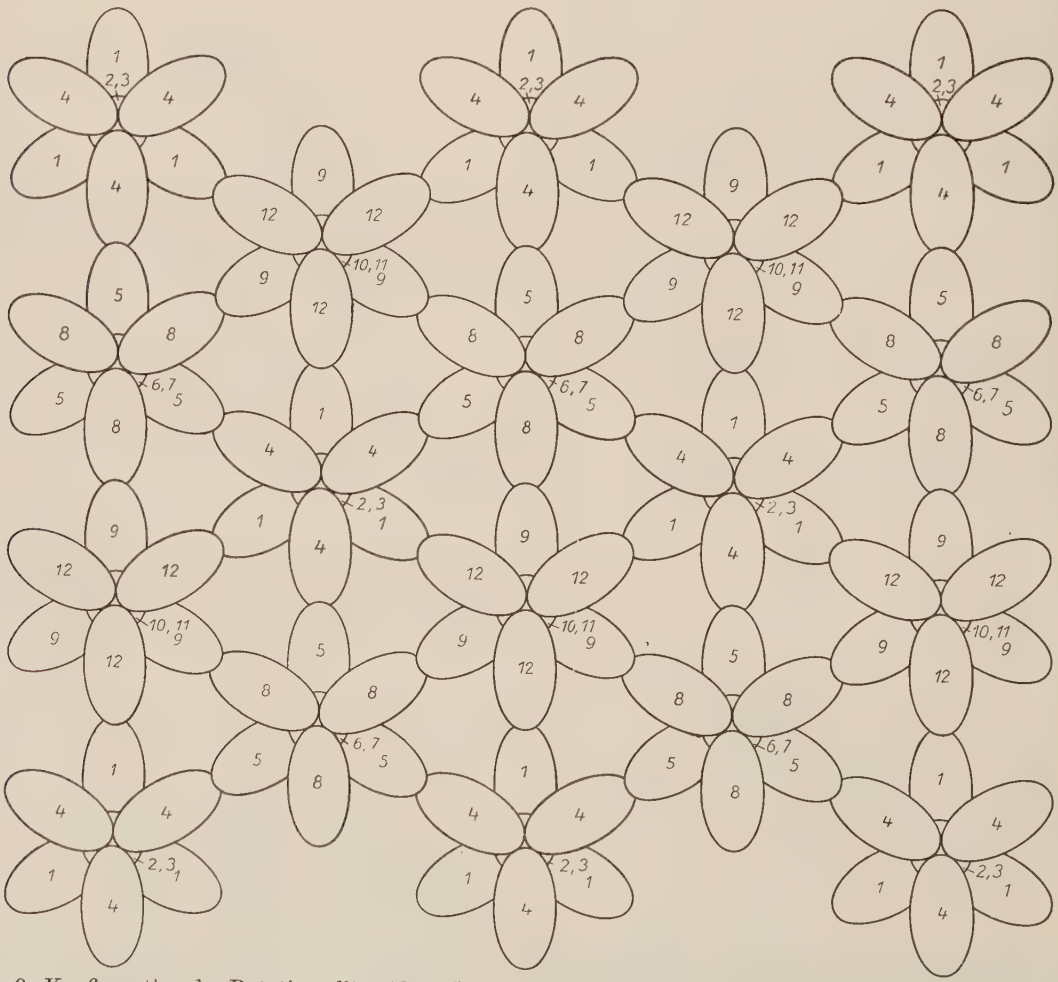


Abb. 9. Konfiguration der Rotationsellipsoide – *System IV* im Grundriß. (Die lockerste stabile Konfiguration der Rotationsellipsoide im Raume)

gerade noch den Bedingungen der Stabilität im Raume entspricht.

Das *System IV* ist in Abb. 9 dargestellt; die Ellipsoide verschiedener Schichten sind mit zugehörigen Nummern bezeichnet.

Das Elementarprisma entspricht dem Elementarprisma des *Systems III* (*a*) mit dem Unterschied, daß man sich auf den Verbindungen einzelner Punkte in Abb. 5 immer zwei Ellipsoide hintereinander vorzustellen hat (Abb. 10).

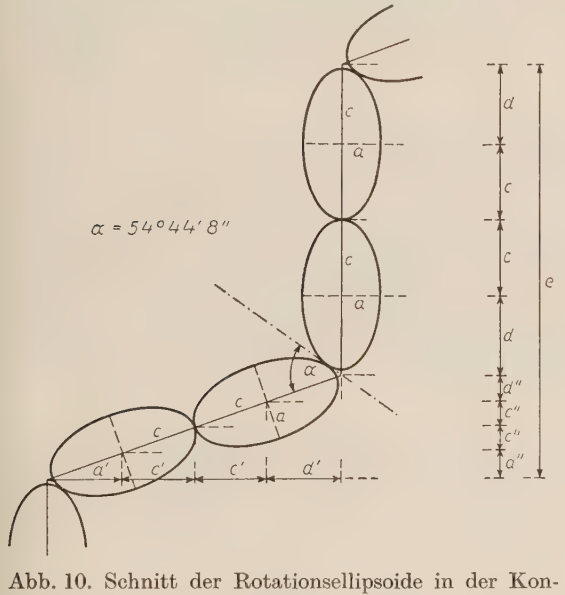


Abb. 10. Schnitt der Rotationsellipsoide in der Konfiguration *IV* mit der Ebene, die durch die Halbachsen *a* und *c* geführt wird

Aus der Abb. 10 ist ersichtlich, daß der Seite der Basis *l* folgende Formel zukommt:

$$l = 2(c' + d') \qquad [33]$$

wobei

$$c' = c \sin\beta \qquad [34]$$

(siehe Abb. 8 und 10).

Aus den Gleichungen [21], [22], [33] und [34] erhält man

$$l = \frac{4}{3}\left(\sqrt{2}\,c + \sqrt{a^2 + 2c^2}\right). \qquad [35]$$

Für die Grundfläche des Elementarprismas (*Q*), die ein regelmäßiges Sechseck mit der Seite *l* ist, erhält man:

$$Q = \frac{8\sqrt{3}}{3}\left(a^2 + 4c^2 + 4c\sqrt{\frac{a^2 + 2c^2}{2}}\right). \qquad [36]$$

Für die Höhe des Elementarprismas kann man auf Grund der Schemen in den Abb. 5 und 10 schreiben:

$$v = 6(c + d + c'' + d''), \qquad [37]$$

wobei für c'' gilt:

$$c'' = c\cos\beta = \frac{c}{3}. \qquad [38]$$

Durch Auflösung der Gleichungen [19], [21], [26], [37] und [38] erhält man:

$$v = 8\left(c + \sqrt{\frac{a^2 + 2c^2}{2}}\right). \qquad [39]$$

Für das Volumen des Elementarprismas erhält man folgende Gleichung:

$$V = \frac{64}{\sqrt{3}}\left[c(3a^2 + 8c^2) + (a^2 + 8c^2)\sqrt{\frac{a^2 + 2c^2}{2}}\right]. \qquad [40]$$

In das Elementarprisma kommen 38 Ellipsoide zu liegen (Abb. 5 und 10); davon 14 ganze und 24 Ausschnitte von Ellipsoiden. Das Gesamtvolumen gleicht dem Volumen von 24 ganzen Ellipsoiden. Für die Voluminität φ kann man deshalb schreiben:

$$\varphi = \frac{24\,\frac{4}{3}\pi a^2 c}{\frac{64}{\sqrt{3}}\left[c(3a^2 + 8c^2) + (a^2 + 8c^2)\sqrt{\frac{a^2 + 2c^2}{2}}\right]}.$$

Nach Vereinfachung:

$$\varphi = \frac{\sqrt{3}\,\pi a^2 c}{2\left[c(3a^2 + 8c^2) + (a^2 + 8c^2)\sqrt{\frac{a^2 + 2c^2}{2}}\right]}. \qquad [41]$$

Setzt man in die Formel [41] den Ausdruck [7] ein, erhält man:

$$\varphi = \frac{\sqrt{3}}{2}\,\frac{\pi f}{\left[f(3 + 8f^2) + (1 + 8f^2)\sqrt{\frac{1 + 2f^2}{2}}\right]}. \qquad [42]$$

Die Werte der Voluminität φ für $f = 1$ bis $f = 10$ sind in der Tab. 3 angeführt und in Abb. 3 durch die Kurve *e* dargestellt.

Auf die gleiche Weise, wie bei den vorangegangenen Konfigurationen der Ellipsoide im Raume, leitet man mit Hilfe der Formeln [13] und [40] folgende Gleichung für die Berechnung der Größe $\frac{V}{V_0}$ ab:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{3 + 8f^2 + \left(\frac{1 + f^2}{f}\right)\sqrt{\frac{1 + 2f^2}{2}}}{11 + 9\sqrt{\frac{3}{2}}}. \qquad [43]$$

Tabelle 3

f	φ	$\frac{V}{V_0}$
1	0,1235	1
1,5	0,0648	1,907
2	0,0389	3,177
3	0,0181	6,81
4	0,0104	11,89
5	0,00670	18,44
6	0,00467	26,43
7	0,00344	35,89
8	0,00246	46,76
9	0,00209	59,13
10	0,00169	72,93

Die Werte der Größe $\frac{V}{V_0}$ für $f = 1$ bis $f = 10$ sind in der Tab. 3 angeführt und in der Abb. 3 durch die Kurve f dargestellt.

Die Resultate zeigen, daß das Volumen der Zwischenräume dieser lockeren Struktur stark vom Verhältnis der Halbachsen der Rotationsellipsoide $\frac{c}{a}$, d. h. von der Form der Partikel abhängig ist. So z. B. bei $f = 5$ (die Länge der Rotationsellipsoide ist im Vergleich zum Durchmesser der Kugeln gleichen Volumens 2,9mal größer; siehe Tab. 1) genügen zur Bildung einer stabilen Suspension Partikel, deren Volumen nur 0,67% vom Gesamtvolumen des ganzen dispersen Systems einnimmt. Für $f = 10$ (die Länge der Rotationsellipsoide ist im Vergleich zum Durchmesser der Kugeln gleichen Volumens 4,64mal größer: siehe Tab. 1), nehmen die Partikel in einer stabilen lockeren Struktur das Volumen von nur 0,169% ein.

Zusammenfassung

In dieser Studie befaßt sich der Autor mit der Ableitung der Gleichungen für die Berechnung der Voluminität φ einiger typischer komplizierterer Konfigurationen von Rotationsellipsoiden ($a = b < c$) im Raume, die für sogenannte lockere Strukturen von Dispersionssystemen charakteristisch sind. Es handelt sich um Konfigurationen mit der Packungszahl $v = 4$ (*System II*), mit der Packungszahl $v = 3$ (*System III*) und mit der Packungszahl $v = 2$ (*System IV*). Die letzte vom Autor beschriebene Konfiguration charakterisiert die lockerste, bis jetzt bekannte, Konfiguration von Ellipsoiden im Raume, die gerade noch den Bedingungen der Stabilität entspricht (eine Analogie des Systems *Heesch-Laves* für die gleiche Konfiguration von Kugeln im Raume).

Die Voluminität φ für jede individuelle Konfiguration wird als eine Funktion des Verhältnisses der langen zur kurzen Halbachse der Rotationsellipsoide dargestellt: $\varphi = F\left(\frac{c}{a}\right)$. Auf die gleiche Weise wird gezeigt, wie sich das Gesamtvolumen V der dispersen Systeme von Rotationsellipsoiden ändert, wenn man bei konstantem Volumen aller Ellipsoide nur ihre Form ändert, und zwar von der Kugelform zur länglichen Form von Rotationsellipsoiden: $V = G\left(\frac{c}{a}\right)$. Es zeigte sich, daß die freien Zwischenräume im System (die lockere Struktur) stark von der länglichen Form der Rotationsellipsoide abhängig sind, und zwar um so mehr, je kleiner die Packungszahl ist.

Das Studium verschiedener Konfigurationen dreiachsiger Ellipsoide im Raume und hauptsächlich das Studium der Konfiguration von Rotationsellipsoiden in sogenannten lockeren Strukturen hat unmittelbare Beziehung zum Studium natürlicher disperser Systeme. Eine Aggregation von Partikeln länglicher Form durch gegenseitige Bindung an ihren Enden bzw. auf den Enden länglicher Kristalle, ist eine ziemlich häufige Erscheinung.

Schrifttum

1) *Kohn, R.*, Kolloid-Z. **174**, 50 (1961).
2) *Heesch, H* u. *F. Laves*, Z. Kristallogr. **82**, ref; *J. Hrubišek*, Kolloid-Beih. **53**, 385 (1941).

Aus dem Lithoponelaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Über das optische Verhalten von kugeligen, isotropen Teilchen in verschiedenen Medien

Von Hans H. Weber

Mit 7 Abbildungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 10. Februar 1960)

Kugelige, isotrope Teilchen zerstreuen das auf sie fallende Licht in charakteristischer Weise. Wenn neben der Lichtstreuung die Lichtabsorption durch die Teilchen keine wesentliche Rolle spielt, kann deren Verhalten gegenüber Licht durch die Theorie von *G. Mie* (1) beschrieben werden. Neuerdings ist dies auch quantitativ möglich, da seit einiger Zeit Auswertungen der Theorie mit genauen Zahlenangaben veröffentlicht werden. Seit 1947 erschienen u. a. Werte im Bereich des relativen Brechungsindex (n) von 2,0 bis 1,33 (2) und solche zwischen $n = 1{,}30$ und $n = 1{,}05$ (3). Mit Hilfe dieser Angaben ist eine quantitative Beschreibung der Beziehungen zwischen dem Streukoeffizienten, dem Durchmesser, dem relativen Brechungsindex, der Volumenkonzentration der Teilchen und der Wellenlänge des Lichtes im Medium möglich, und so kann man z. B. eine optimale Teilchengröße für Weißpigmente ermitteln bzw. an deren Suspension die mittlere Teilchengröße auf optischem Wege bestimmen, worüber im folgenden berichtet werden soll.

Die Theorie von Mie

Zur Theorie der Lichtstreuung an kugeligen, isotropen Teilchen, von *G. Mie* (1) (1908) veröffentlicht, finden sich in neuerer Zeit in der Literatur Berechnungen mit quantitativen Angaben (2, 3). Dargestellt wird meist die Abhängigkeit des Wertes $K_S(\alpha, n)$ von α mit dem Parameter n (Abb. 1). K_S ist das Verhältnis des optischen zum geometrischen Wirkungsquerschnitt des Teilchens.

$$K_S(\alpha, n) = \frac{S}{r^2 \pi} . \qquad [1]$$

$$\alpha = \frac{2 \pi r n_B}{\lambda} . \qquad [2]$$

S = optischer Wirkungsquerschnitt
$2r$ = Durchmesser des kugeligen Teilchens
λ = Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes
n_B = Brechungsindex des Mediums, in dem das Teilchen suspendiert ist (gegen Luft)
n_P = Brechungsindex des kugeligen Teilchens (gegen Luft)
n = Brechungsindex des kugeligen Teilchens gegen das Medium $\left(\text{relativer Brechungsindex} = \frac{n_P}{n_B}\right)$

Aus Abb. 1 kann man die Werte $K_S(\alpha, n)$ für verschiedene α und n entnehmen.

Es wurde angenommen, daß die Teilchen Kugeln sind.

Ähnlich rechnet man die Gl. [2] um:

$$\frac{2 r n_B}{\lambda} = \frac{\alpha}{\pi} . \qquad [2a]$$

Gl. [5] gibt man zweckmäßigerweise die Form:

$$F(2r, n) = \frac{N_V S \cdot \lambda}{C_V \cdot n_B} = \frac{3}{2} \pi \frac{K_S(\alpha, n)}{\alpha} . \qquad [5a]$$

Die Größen λ, n_B und C_V sollen konstant sein, $2r$ und n können sich ändern. Rechnet man die Abb. 1 nach den Gl. [2a] und [5a] um, so erhält man die Werte der Abb. 2 und 3. Diese zeigen die Beziehungen zwischen dem Streukoeffizienten aller Teilchen pro Volumen-

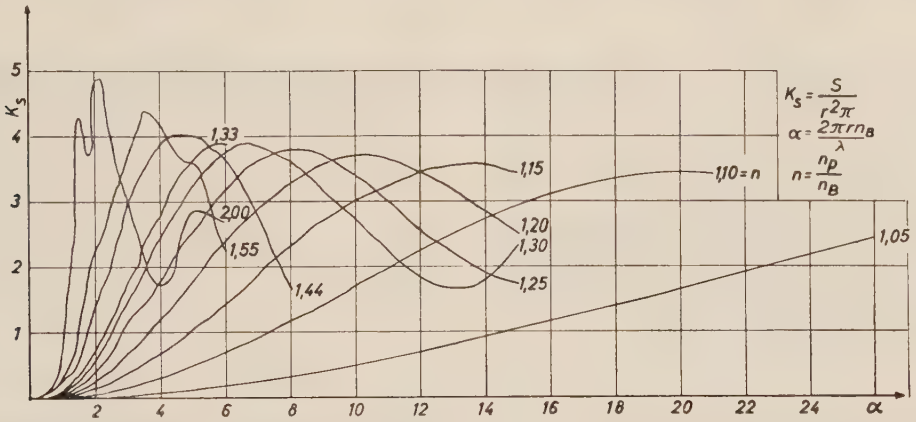


Abb. 1. Beziehungen zwischen dem relativen Streuquerschnitt (K_S) eines kugeligen Teilchens, dessen relativem Brechungsindex (n) und α

Die Maximalwerte von K_S liegen zwischen etwa 3,5 und 5, d. h. der optische Querschnitt der Teilchen ist 3,5 bis 5mal so groß wie der geometrische. Oder, anders ausgedrückt, die Abstände der Teilchen voneinander (von Mittelpunkt zu Mittelpunkt) müssen das 1,9- bis 2,2fache ihrer Durchmesser betragen, damit sie sich optisch nicht gegenseitig stören. *W. Trinks* (4) bzw. *W. Jaenicke* (5) befürworten als untere Grenze einen dreifachen Abstand.

Die Gl. [1] und [2] berücksichtigen nur die Wirkung eines Teilchens. Für die Gesamtheit aller Teilchen in der Volumeneinheit (N_V) gilt:

$$V_T = \frac{4}{3} r^3 \pi \qquad [3]$$

$$N_V = \frac{V_P}{V_T} \cdot \frac{1}{V} \qquad [4]$$

$$\frac{V_P}{V} = C_V .$$

$$S = r^2 \pi K_S(\alpha, n) . \qquad [1a]$$

$$N_V S = \frac{3}{2} C_V \frac{K_S(\alpha, n)}{2 r} . \qquad [5]$$

N_V = Anzahl der Teilchen in der Volumeneinheit
V_P = Volumen aller Teilchen
V_T = Volumen des Einzelteilchens
V = Volumen von Teilchen und Medium zusammen
C_V = Volumenkonzentration der Teilchen
$N_V S$ = Streukoeffizient aller Teilchen pro Volumeneinheit.

einheit ($N_V S$) und dem Teilchendurchmesser ($2r$) sowie dem relativen Brechungsindex (n) für eine bestimmte Wellenlänge im Medium. Aus den Maximalwerten der Kurven (Abb. 2, 3) erhält man den maximalen Streukoeffizienten und die optimale Teilchengröße.

Maximaler Streukoeffizient und optimale Teilchengröße

Unter dem maximalen Streukoeffizienten einer Gesamtheit von Teilchen pro Volumeneinheit soll der aus den Abb. 2 und 3 ablesbare Maximalwert der Streukoeffizienten $(N_V S)_0$ verstanden werden, der seinerseits abhängig ist von der Wellenlänge des Lichtes im Medium (λ/n_B), von der Volumenkonzentration (C_V) und dem relativen Brechungsindex der Teilchen $\left(n = \frac{n_P}{n_B}\right)$.

Die optimale Teilchengröße ($2r_0$) ist die für den maximalen Streukoeffizienten geltende Teilchengröße.

Die Abb. 4 zeigt, daß zwischen dem maximalen Streukoeffizienten $(N_V S)_0$ und dem relativen Brechungsindex (n) im Bereich von $n = 1{,}0$ bis $n = 1{,}55$ annähernd lineare Beziehungen gelten (λ, n_B, C_V sind konstant über den betrachteten $2r$- und n-Bereich):

$$F(2r, n)_0 = \frac{\lambda \cdot (N_V S)_0}{n_B \cdot C_V} . \qquad [6]$$

Die Werte des maximalen Streukoeffizienten oberhalb $n = 1{,}55$ bis $n = 2{,}00$ liegen

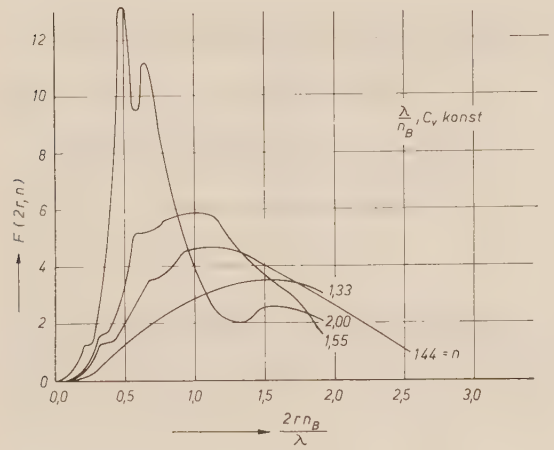


Abb. 2

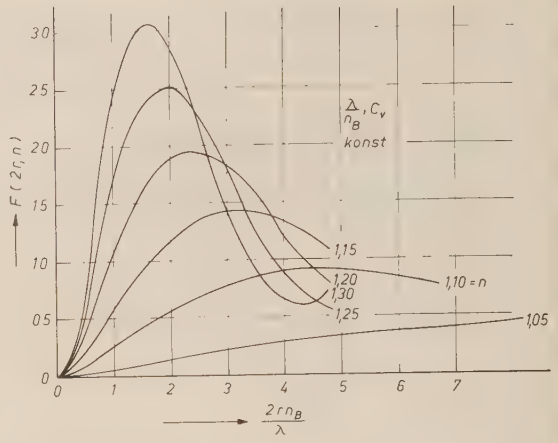


Abb. 3

Abb. 2 und 3. Streukoeffizient ($N_V S$) als Funktion der Teilchengröße ($2r$) und des relativen Brechungsindex (n) bei konstanter Lichtwellenlänge im Medium (λ/n_B) und konstanter Volumenkonzentration (C_V)

auf einer leicht gebogenen Linie, deren genauer Verlauf nicht festgelegt werden kann, solange keine Zwischenwerte bekannt sind.

Mit dem maximalen Streukoeffizienten gewinnt man auch die optimale Teilchengröße $2r_0$. Die Abb. 5 zeigt die Beziehungen zwischen $2r_0$ und n (für λ, n_B, C_V konst.).

$$\frac{n_B 2r_0}{\lambda} = \frac{0{,}475}{(n-1)} \qquad [7]$$

gültig für $n = 1{,}05$ bis $n = 2{,}0$

$$2r_0 = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{0{,}95}{n_P - n_B} . \qquad [7a]$$

Ähnliche Formeln sind von mehreren Autoren angegeben worden (5, 6).

$$2r_0 = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{m}{n_P - n_B}$$

nach *G. F. Lothian* (7) $m = 0, 1, 2, \ldots$

$$\frac{n_B \cdot 2r_0}{\lambda} = \frac{0{,}5\,m}{(n-1)} \qquad [8]$$

$$2r_0 = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{1{,}8}{n_B \pi} \cdot \frac{n^2+2}{n^2-1}$$

nach *W. Jaenicke* (5)

$$\frac{n_B 2r_0}{\lambda} = \frac{0{,}287}{(n-1)} \cdot \frac{n^2+2}{n+1} . \qquad [9]$$

Wie gut die Werte der Gl. [7, 8, 9] übereinstimmen, soll in der folgenden Tabelle 1 gezeigt werden.

Die Tabelle zeigt, daß die Gl. [8] (mit $m = 1$) um etwa 5% höhere Werte liefert als Gl. [7]. Demgegenüber erbringt Gl. [9] für $n = 2{,}00$ höhere, für $n = 1{,}05$ niedrigere Werte. Der Faktor $0{,}287\,\frac{n^2+2}{n+1}$ in Gl. [9] ist im Gegensatz zu den entsprechenden von Gl. [7] und [8] (0,475 bzw. 0,50) nicht konstant, sondern ändert sich mit n. Die Abweichungen zwischen den Werten aus den

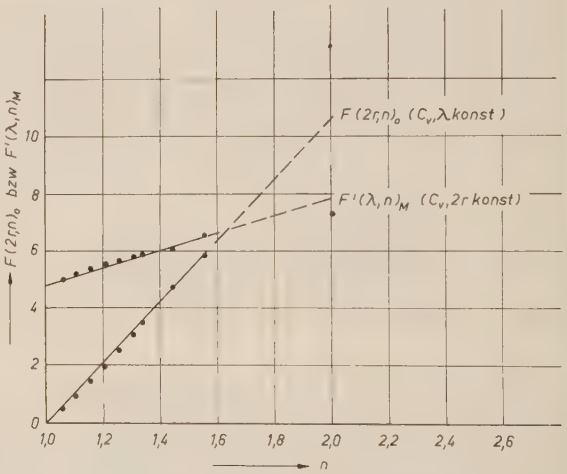


Abb. 4. Maximalwerte des Streukoeffizienten bei konstanter Lichtwellenlänge im Medium (λ/n_B) bzw. konstanter Teilchengröße ($2r$) in Abhängigkeit vom relativen Brechungsindex (n) für die Volumenkonzentration (C_V) = 1

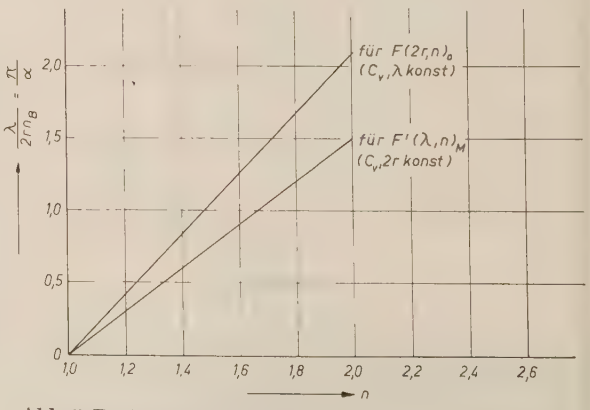


Abb. 5. Beziehungen zwischen $\lambda/(2r\,n_B)$ für den Maximalwert des Streukoeffizienten in Abhängigkeit von der Teilchengröße (λ, C_V konst.) bzw. von der Wellenlänge ($2r$, C_V konst.) und dem relativen Brechungsindex (n)

Tabelle 1

Beziehungen zwischen der optimalen Teilchengröße $2\,r_0$ und dem relativen Brechungsindex (n) beim maximalen Streukoeffizienten (λ, n_B, C_V = konst.)

n	$n-1$	$\frac{0.287\cdot n^2+2}{n+1}$	Gl. [7] $\frac{n_B\cdot 2\,r_0}{\lambda}$	$m=1$ Gl. [8] $\frac{n_B\cdot 2\,r_0}{\lambda}$	Gl. [9] $\frac{n_B\cdot 2\,r_0}{\lambda}$	Mittel $\frac{n_B\cdot 2\,r_0}{\lambda}$	Abweichung ± %
2,00	1,00	0,572	0,48	0,50	0,57	0,52	9,7
1,55	0,55	0,497	0,87	0,91	0,90	0,89	2,6
1,44	0,44	0,478	1,08	1,14	1,09	1,10	2,7
1,33	0,33	0,463	1,44	1,52	1,40	1,45	2,8
1,30	0,30	0,461	1,59	1,67	1,53	1,60	4,1
1,25	0,25	0,455	1,91	2,00	1,81	1,91	4,9
1,20	0,20	0,449	2,38	2,50	2,24	2,37	5,6
1,15	0,15	0,446	3,17	3,33	2,86	3,12	7,8
1,10	0,10	0,439	4,76	5,00	4,38	4,71	6,6
1,05	0,05	0,433	9,52	10,00	8,70	9,41	7,0

Gl. [7] bis [9] voneinander bewegen sich zwischen ± 2,6% und ± 9,7% des Mittelwertes. Der Mittelwert selbst weicht nur oberhalb $n = 1{,}55$ beträchtlich (mehr als 2%) von den Werten der Gl. [7] (nach oben) ab.

Die in Tab. 1 und den Gl. [7, 8, 9] aufgezeigten Beziehungen zwischen der optimalen Teilchengröße ($2\,r_0$) und dem relativen Brechungsindex (n) bzw. der im Medium gültigen Lichtwellenlänge (λ/n_B) kann man benutzen, um z. B. für Weißpigmente die in verschiedenen Bindemitteln bei bestimmten Lichtwellenlängen erforderlichen optimalen Teilchengrößen zu berechnen (5, 6).

Wellenlängenabhängigkeit der Mieschen Funktion

Während im vorigen Kapitel die Wellenlänge des benutzten Lichtes für den betrachteten Bereich von α konstant gehalten wurde, soll nun diese veränderlich und dafür die Teilchengröße konstant sein. Dafür muß Abb. 1 folgendermaßen umgerechnet werden:

Abszisse:

$$\frac{\lambda}{2\,r\,n_B} = \frac{\pi}{\alpha}\,. \qquad [2\text{b}]$$

Ordinate:

$$\frac{N_V S}{C_V}\,2\,r = \frac{3}{2}\,K_S(\alpha, n)\,. \qquad [5\text{b}]$$

$$= F'(\lambda, n)\,.$$

In diesen Gleichungen werden die Größen $2\,r$ und C_V als konstant vorausgesetzt. Die Umrechnung liefert Kurven, deren Maxima so liegen wie in Abb. 1. Auf eine Wiedergabe der Kurven kann daher verzichtet werden. Die Maximalwerte $F'(\lambda, n)_M$ sind auf Abb. 4 in Abhängigkeit von n aufgetragen. Zwischen beiden Größen herrschen annähernd lineare Beziehungen. Man findet solche auch zwischen den zu den Maxima gehörigen Abszissenwerten $\lambda/(2\,r\,n_B)$ (mit $2\,r$, C_V = konst.) und n, wie die Abb. 5 zeigt.

Die Beziehungen zwischen der Lichtwellenlänge im Medium (λ/n_B), der Teilchengröße ($2\,r$) und dem relativen Brechungsindex (n) der Teilchen beim Maximalwert des Streukoeffizienten sind ähnlich denen der Gl. [7, 8, 9]. Die Abb. 5 kann man zur Größenbestimmung an kugeligen Teilchen benutzen.

Bestimmung der mittleren Teilchengröße auf optischem Wege

Um den mittleren Durchmesser von kugeligen Teilchen (z. B. Weißpigmenten) festzustellen, suspendiert man die Teilchen in einem geeigneten Medium (z. B. Wasser). Die Sedimentationsgeschwindigkeit der Teilchen muß so klein sein, daß sich die Konzentration der in Schwebe befindlichen Teilchen während der Versuchsdauer nicht ändert. Man mißt die Extinktion der Suspension in Abhängigkeit von der Wellenlänge (mittels Spektralphotometer). Solche Messungen sind von *Eshler* und Mitarb. (3) an Teilchen mit einem n bis 1,2 ausgeführt und zur Bestätigung der Theorie von *Mie* verwendet worden.

Die Extinktion wird nicht nur von der Lichtstreuung durch die Teilchen, sondern auch von deren Absorption beeinflußt.

Nach *P. Kubelka* (8) gilt für die Transmission $\left(\frac{J}{J_0}\right)$:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{b}{a\,\mathrm{Sin}\,bSX + b\,\mathrm{Cos}\,bSX}$$

$$= \frac{2\,\mathrm{b}}{(a+b)e^{bSX} - (a-b)\,e^{-bSX}}\,. \qquad [10]$$

I_0 = Intensität des eingestrahlten Lichtes
I = Intensität des durchgehenden Lichtes
S = Streukoeffizient
Sin = Sinus hyperbolicus
Cos = Cosinus hyperbolicus
X = Schichtdicke.

Der Streukoeffizient S ist dem vorher betrachteten ($N_V S$) proportional, wenn in letzteren durch die *Mie*sche Rechnung nur

die reine Lichtstreuung eingeht. Dies dürfte zutreffen, da die Kurven von Abb. 1 mit reellen Brechungsindizes errechnet wurden (komplexe Brechungsindizes würden die Absorption berücksichtigen).

Die in Gl. [10] auftretenden Größen a und b sind Funktionen von K/S, dem Verhältnis von Absorptionskoeffizient (K) zu Streukoeffizient (S).

$$b = \sqrt{a^2 - 1} \qquad [11]$$

$$a = 1 + \frac{K}{S}. \qquad [12]$$

a läuft von 1 bis ∞, b von 0 bis ∞ $\left(\text{für } \frac{K}{S} = 0 \text{ bis } \infty\right)$. Der Intensitätsverlust des Lichtes beim Durchgang durch die Suspension wird also auf zwei Ursachen zurückgeführt: die Absorption und die Lichtstreuung. Gl. [10] wird wesentlich einfacher, wenn man voraussetzt:

$$SX \geqq 1 \qquad b \geqq 1 \quad \text{bzw.} \quad \frac{K}{S} \geqq 0{,}41\,.$$

Dann gilt

$$\frac{J}{J_0} = \frac{2b}{a+b}\, e^{-bSX} \qquad [13]$$

oder

$$-\log\frac{J}{J_0} = bSX \log e + \log\frac{a+b}{2b}\,. \qquad [13a]$$

Die Extinktion $\left(-\log\frac{J}{J_0}\right)$ ist demnach eine Funktion von $\frac{K}{S}$ und nicht von S allein. Das rechte Glied der Gl. [13a] geht gegen Null, wenn die Absorption (K) groß gegen die Lichtstreuung (S) wird; für $b = 1$ ist es bereits kleiner als 0,1. Wenn K/S hohe Werte erreicht, wird bS (d. h. $\sqrt{K^2 + 2KS}$) gleich K. Dann liegt das bekannte *Lambert-Beer*sche Gesetz vor:

$$-\log\frac{J}{J_0} = X\,K \log e\,. \qquad [14]$$

K soll darin der Konzentration an Teilchen proportional sein.

Wenn b und damit auch $\frac{K}{S}$ über den betrachteten Spektralbereich konstant sind, bestimmt S allein, bei welcher Wellenlänge das Maximum der Extinktion auftritt. Man kann dann aus der Lage des Maximums mit Abb. 5 eine mittlere Teilchengröße errechnen. Nachfolgend werden einige unter dieser Annahme erhaltene mittlere Teilchengrößen mit solchen verglichen, die nach anderen Methoden ermittelt wurden (Tab. 2).

Für diese Messungen wurden 10 mg Weißpigment innerhalb von 5 min in 100 ccm Wasser mittels Schnellrührer (Atomixmill) dispergiert. Das Wasser enthielt 0,1% Natriummetaphosphat. Die Extinktion wurde mittels Spektralphotometer PM QII (Zeiss) an einer 0,5 cm dicken Schicht der Suspension relativ zu einer ebenso dicken Schicht Wasser mit Natriummetaphosphat ermittelt.

Tabelle 2

Mittlere Teilchendurchmesser einiger Weißpigmente

Weißpigment		Brechungsindex	Mittlerer Teilchendurchmesser in μ BET[1])	Pfropfen[2])	Spektralphotometer[3])	Elektronenmikroskop[4])
Titandioxyd Rutil	1	2,74	0,14	0,24	0,32	0,39
	2		0,14	0,26	0,29	0,32
	3		0,14	0,24	0,29	0,25
	4		0,12	0,27	0,32	0,22
	5		0,15	0,26	0,32	0,23
	6		0,13	0,28	0,35	0,36
	7		0,25	0,28	0,27	0,22
Titandioxyd Anatas	1	2,54	0,12	0,16	0,26	0,14
	2		0,13	0,23	0,26	0,18
	3		0,12	0,26	0,26	0,17
	4		0,12	0,20	0,24	0,13
	5		0,17	0,25	0,27	0,20
	6		0,13	0,20	0,24	0,22
	7		0,12	0,21	0,25	0,17
Zinksulfid	1	2,37	0,20	0,30	0,30	0,27
	2		0,26	0,31	0,31	0,31
	3		0,19	0,25	0,29	0,25

[1]) BET: Methode *Brunauer, Emmett, Teller.*
[2]) Pfropfen: Permeabilitäts-Methode *Carman* (9).
[3]) Oben beschriebene Methode.
[4]) Elektronenmikroskopische Ausmessung.

BET und Pfropfen wurden von m^2/g auf Teilchendurchmesser umgerechnet, unter der Annahme, daß die Teilchen Kugeln sind.

Die Übereinstimmung zwischen den Werten nach verschiedenen Methoden ist gut, wenn man bedenkt, daß die Pigmentteilchen keine exakten Kugeln sind und die Forderung nach Isotropie nicht erfüllt ist. Alle aufgeführten Weißpigmente haben im Kristall richtungsabhängige Brechungsindizes, die obendrein wellenabhängig sind. Die oben angegebenen Brechungsindizes sind Mittelwerte. Weiter ist zu bedenken, daß $\frac{K}{S}$ wahrscheinlich nur im Bereich des sichtbaren Lichtes konstant ist, im UV-Gebiet dagegen stark ansteigt. Dann aber wird die Lage des Maximums nicht mehr allein von S bestimmt.

Die BET-Methode liefert für Titandioxyd Rutil zu tiefe Werte, weil diese die nicht geo-

metrische (adsorptive) Oberfläche mitmißt, die bei Rutil 1 bis 6 besonders groß ist.

Der mittlere Teilchendurchmesser ist ein Mittelwert über die vorhandene Teilchengrößeverteilung. Letztere aus der gemessenen Extinktionskurve herauszurechnen, ist außerordentlich schwierig. Man kann jedoch umgekehrt berechnen, wie sich eine bestimmte Teilchengrößeverteilung oder eine Mischung von zwei verschiedenen Teilchengrößen auf die Extinktionskurve auswirken werden.

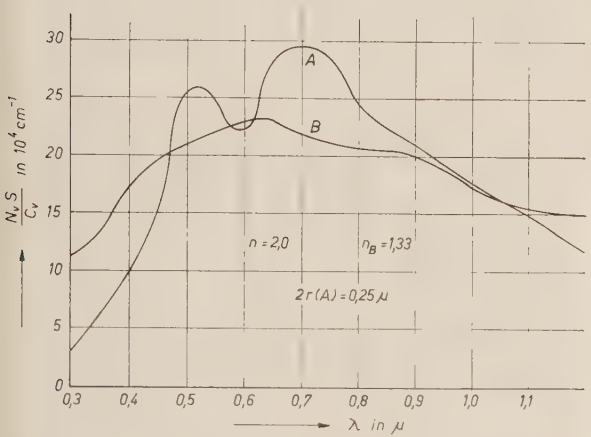


Abb. 6. Änderung des Streukoeffizienten ($N_V S$) in Wasser, gezeichnet in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge (λ), beim Übergang von einer einheitlichen Teilchengröße (A) zu einer *Gauß*schen Teilchengrößenverteilung (B)

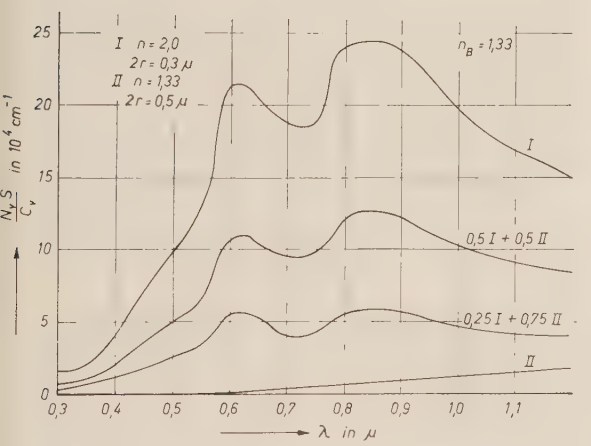


Abb. 7. Streukoeffizient ($N_V S$) in Wasser, dargestellt als Funktion der Lichtwellenlänge (λ), von Mischungen verschiedener Teilchengröße mit unterschiedlichem relativem Brechungsindex

Einfluß der Teilchengrößeverteilung auf die Extinktionskurve

Für die Teilchengrößen ist eine *Gauß*sche Verteilung zu erwarten. Eine solche gilt für die Zahlen der Tab. 3.

Tabelle 3

Angenommene Teilchengrößeverteilung

% der mittleren Teilchengröße	100	120 und 80	140 und 60	160 und 40	180 und 20	100 und 0
Vol.-% aller Teilchen	24,6	20,4	11,4	4,4	1,2	0,2

Nach dieser Tabelle wurde der Streukoeffizient ($N_V S$) der Mischung in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge berechnet. Für die Rechnung gelten folgende Annahmen:

1. Der Gesamtstreukoeffizient ($N_V S$) der Mischung setzt sich additiv aus den Streukoeffizienten der einzelnen Teilchengrößen ($N_{Vi} S_i$) zusammen.

$$N_V S = \sum_i N_{Vi} S_i .$$

2. $n_B = 1{,}33$ (Wasser); $n = 2{,}0$, $2r = 0{,}25\,\mu$ (mittlere Teilchengröße).

In Abb. 6 ist das Ergebnis dieser Berechnung (Kurve B) mit der Kurve verglichen, die man erhält, wenn man keine Verteilung, sondern ausschließlich Teilchen von 0,25 μ annimmt (Kurve A).

Offensichtlich ist durch die Verteilung das Maximum der Kurve B gegenüber A erheblich verbreitert und von 0,7 μ auf etwa 0,65 μ verschoben. Eine Substanz, wie die mit der Kurve A, die ein stark ausgeprägtes Maximum aufweist, remittiert bestimmte Anteile des sichtbaren Lichtes bevorzugt. Diese kann daher nicht rein weiß sein. Die Substanz mit der Kurve B, also mit einer Teilchengrößeverteilung von großer Halbwertsbreite, remittiert das Licht dagegen weit gleichmäßiger. Dies gilt um so eher, je stärker sich deren Maximum der Mitte des sichtbaren Spektralbereiches nähert. Für Weißpigmente ist also eine Teilchengrößeverteilung mit nicht zu geringer Halbwertsbreite anzunehmen.

Mischt man zwei Substanzen mit verschiedenen Brechungsindizes, so erhält man für deren Streukoeffizienten die Werte der Abb. 7, wenn man voraussetzt:

1. $N_V S = \sum_i N_{Vi} S_i$.

2. Subst. I $n = 2{,}00$ $2r = 0{,}3\,\mu$
   Subst. II $n = 1{,}33$ $2r = 0{,}5\,\mu$
   $n_B = 1{,}33$.

Aus Abb. 7 ist zu sehen, daß Substanz II, als die optisch weniger wirksame, erst bei höheren Anteilen an der Mischung Einfluß

auf den Kurvenverlauf nimmt. Da die Substanz II selbst über kein ausgeprägtes Maximum verfügt, liegt das Maximum der Mischung bei der Wellenlänge, die zum Maximum der Substanz I gehört. Mit steigender Teilchengröße von Substanz II verschieben sich deren Kurve und Maximum nach höheren Wellenlängen. Für Teilchengrößen von über 2 μ ist der Streukoeffizient für Substanz II zwischen $\lambda = 0{,}4\ \mu$ und $\lambda = 0{,}7\ \mu$ nahezu Null. Substanz II hat dann keinen Einfluß mehr auf den Streukoeffizienten der Mischung im sichtbaren Spektralbereich.

In Mischungen bestimmt die Substanz mit dem höchsten Brechungsindex bevorzugt die Größe des Streukoeffizienten. Nur deren mittlere Teilchengröße wird daher nach obiger Methode ermittelt, wenn sich die Brechungsindizes der Komponenten deutlich genug unterscheiden. Eine mittlere Teilchengröße kann nur für solche Substanzen bestimmt werden, die über ein genügend ausgeprägtes Maximum verfügen, was man meist durch geeignete Wahl der Konzentration an Substanz erreichen kann.

Die mit der *Mie*schen Theorie berechneten Streukoeffizienten ($N_V S$) lassen sich nicht nur zur Deutung von Extinktions-, sondern auch von Remissionskurven anwenden, welche z. B. bei der Ermittlung des Deckvermögens anfallen. Wahrscheinlich steht der *Mie*sche Streukoeffizient ($N_V S$) in linearer Beziehung zu dem experimentellen Streukoeffizient (S) der Theorie von *Kubelka-Munk* (8, 10). Darüber soll später berichtet werden.

Zusammenfassung

Die 1908 von *G. Mie* veröffentlichte Theorie der Lichtstreuung an kugeligen, isotropen Teilchen wird an Hand der in letzter Zeit erschienenen quantitativen Auswertungen diskutiert.

Es wird gezeigt, daß man für jede Lichtwellenlänge im Medium aus der *Mie*schen Theorie einen maximalen Streukoeffizienten und eine optimale Teilchengröße errechnen kann, die beide von dem relativen Brechungsindex des Teilchens und erstere auch von der Volumenkonzentration an Teilchen abhängen. Die nach den abgeleiteten Formeln berechneten optimalen Teilchengrößen stimmen gut mit Angaben anderer Autoren überein.

Der Streukoeffizient für Teilchen gleicher Größe ist abhängig von der Wellenlänge des Lichtes im Medium, daneben von dem relativen Brechungsindex und der Volumenkonzentration der Teilchen. Aus diesen in Diagrammen gezeigten Beziehungen werden Gesetzmäßigkeiten abgeleitet, die am Maximalwert des Streukoeffizienten zwischen dem relativen Brechungsindex der Teilchen und dem Quotient aus Lichtwellenlänge im Medium und Teilchendurchmesser bestehen. Diese ermöglichen die Bestimmung der mittleren Teilchengröße aus dem Maximum einer Extinktionskurve, gemessen in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes an einer Suspension der Teilchen. So ermittelte Teilchendurchmesser stimmen gut mit nach anderen Methoden (BET, Pfropfen, Elektronenmikroskop) erhaltenen überein.

Die Lage des Maximums einer Extinktionskurve und deren Halbwertbreite wird von der Größeverteilung der Teilchen beeinflußt. Für Mischungen von Teilchen mit verschiedenen Brechungsindizes gilt, daß sich in deren Extinktionskurven die Komponente mit dem höchsten Brechungsindex am stärksten bemerkbar macht, weshalb man nach obigem Verfahren nur deren Teilchengröße ermittelt.

Der Streukoeffizient ($N_V S$) nach *Mie* hat nicht nur für Extinktionsmessungen Bedeutung. Der bei Bestimmung des Deckvermögens auftretende Streukoeffizient (S) nach *Kubelka-Munk* steht wahrscheinlich in linearer Beziehung zu dem nach *Mie* ($N_V S$).

Schrifttum

1) *Mie, G.*, Ann. Phys. (4) **25**, 377–445 (1908).

2) *Sinclair, D.*, J. Opt. Soc. Amer. **37**, 475–480 (1947).

3) *Heller, W.* und *W. J. Pagonis*, J. Chem. Phys. **26**, 498–506 (1957). *W. Heller*, J. Chem. Phys. **26**, 920–922 (1957). *P, B. Penndorf*, J. Phys. **62**, 1537–1542 (1958). *J. B. Bateman. E. J. Weneck, D. C. Eshler*, J. Colloid Sci. **14**, 308–329 (1959).

4) *Trinks, W.*, Ann. Phys. **22**, 561 (1935).

5) *Jaenicke, W.*, Z. Elektrochem. **60**, 163–174 (1956).

6) *Weber, H. H.*, Farbe u. Lack **63**, 586–594 (1957).

7) *Lothian, G. F.*, Nature **168**, 1086–1087 (1951). *W. Hughes*, J. Oil Colour Chem. Ass. **35**, 535–554 (1952).

8) *Kubelka, P.*, J. Opt. Soc. Amer. **38**, 448–457 (1948).

9) *Carman, P. C.*, J. Oil Colour Chem. Ass. **37**, 165–173 (1954). *F. Kindervater*, Dtsch. Farb. Z. **13**, 312–317 (1959).

10) *Kubelka, P.* und *F. Munk*, Z. techn. Phys. **12**. 593–601 (1931).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität****. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten. Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller****, Marburg/L., Georg-Voigt-Str. 1⁰.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Meß- und Prüflaboratorium der Anwendungstechnischen Abteilung der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Veränderung von Polyäthylen-„Einkristallen" mit der Zeit

Von H. Thurn

(Eingegangen am 14. November 1960)

An Pulver aus linearem Polyäthylen, das aus einer 0,1%igen Xylollösung durch Abkühlen auf + 78° C gewonnen worden war, wurden unmittelbar nach der Herstellung sowie nach einer Lagerzeit von vier Monaten bei Zimmertemperatur Kernresonanzmessungen und mechanisch-dynamische Messungen mit dem Quarzfadenschwinger (1) ausgeführt. Es wurden verschiedene Pulverchargen aus verschiedenen Lösungsansätzen unter praktisch gleichen Bedingungen gewonnen. Die einzelnen Chargen zeigten bei tiefen Temperaturen etwas verschiedene Kernresonanzlinienformen. Im Extremfalle wies die Absorptionslinie unmittelbar nach der Herstellung des Polyäthylenpulvers in der Mitte eine Einsattelung auf (2). Es ist experimentell durch Verringerung des H_1-Feldes bis zum Verschwinden des Signals sichergestellt, daß es sich hierbei nicht um einen Sättigungseffekt handelt. Messungen an dem gleichen Pulver nach 4 Monaten zeigten diese Einsattelung nicht mehr. Ein Vergleich der Temperaturkurven der Halbwertsbreite, des 2. Moments, des 4. Moments, der Linienformfunktion (4. Moment)$^{1/4}$/(2. Moment)$^{1/2}$ und der unbeweglichen Anteile zeigt, daß in dem Polyäthylenpulver unmittelbar nach der Herstellung die ersten Protonen- und damit Molekülbeweglichkeiten erst bei Temperaturen oberhalb +50° C auftreten. Dieser Befund stimmt überein mit Messungen von *Woodward* und Mitarb. (3). Nach 4 Monaten Lagerzeit war beim gleichen Pulver mit der Kernresonanzmethode das Einsetzen der Bewegungen eines kleinen Prozentsatzes von Molekülteilen schon bei —70° C zu finden, während bei dem aus der Schmelze kristallisierten Polyäthylen bei dieser Temperatur ein weit größerer Teil von Kettenstücken in den amorphen Bereichen beweglich wird. Die Temperaturkurven aller oben genannten Kernresonanzgrößen zeigen, daß das aus der Lösung gewonnene Polyäthylenpulver die Tendenz hat, sich aus seinem Zustand unmittelbar nach der Herstellung im Laufe der Zeit dem Zustand anzunähern – ohne ihn zu erreichen –, der in dem Material vorliegt, das aus der Schmelze gewonnen wurde.

Die mechanischen Dämpfungsmessungen mit dem Quarzfadenschwinger ergaben, daß das Tieftemperaturmaximum (γ) bei —120° C unmittelbar nach der Herstellung des Polyäthylenpulvers fehlt. Die ersten Andeutungen eines solchen Dämpfungsmaximums treten bei den Messungen nach einer Lagerzeit von 4 Monaten deutlich wieder hervor. Nach dem Aufschmelzen des Pulvers ist das Maximum voll ausgebildet.

Eine ausführliche Veröffentlichung folgt in dieser Zeitschrift.

Schrifttum

1) *Thurn, H.*, Kolloid-Z. **173**, 72 (1960).

2) *Woodward, Odajima, Gupta* und *Sauer* haben an Polyäthyleneinkristallen eine ähnliche Einsattelung des Kernresonanzsignals beobachtet (private Mitteilung).

3) *Woodward, Odajima, Gupta* und *Sauer* (private Mitteilung und Vortrag New York-Meeting d. Amer. Chem. Soc., Sept. 1960.)

From the College of Chemistry and Physics, Pennsylvania State University, (U S A)

Nuclear Magnetic Resonance Investigation on Isotactic, Atactic and Deuterated Isotactic Polypropylene

By R. P. Gupta)*

With 2 figures

(Received November 9, 1960)

Proton magnetic resonance investigation has been done on isotactic, atactic and deuterated isotactic polypropylenes between the temperature range 77° K to 350° K. The aim is to study the transition of CH_3 group in polypropylene, comparing the transitions in the deuterated and undeuterated isotactic polypropylene. In the deuterated polypropylene CH_3 group has been changed to CD_3 group, but other protons in the chain are in tact. Experiments have been done using a high resolution *Varian* spectrometer with variable temperature probe.

In fig. 1, the line-widths are plotted as functions of temperature. For isotactic and atactic polypropylenes

*) Present address: Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen.

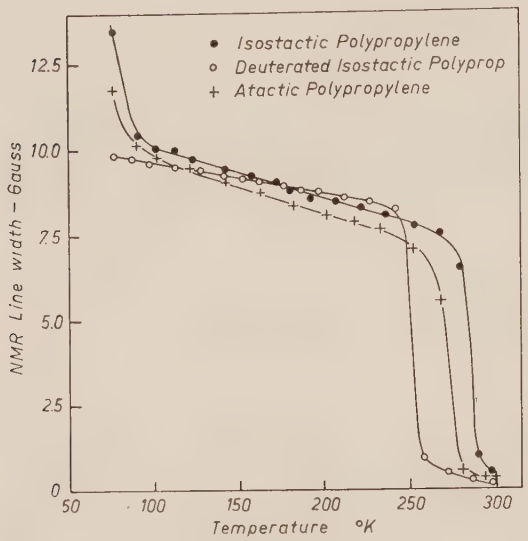


Fig. 1. Vide text

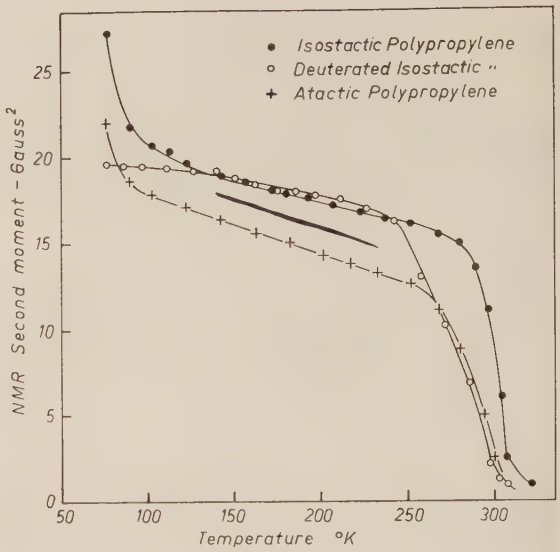


Fig. 2. Vide text

the line-width drops abruptly in the beginning of the temperature range and then the drop becomes very gradual and could be, practically, considered as constant until about 250° K. In case of deuterated specimen there is no transition in the beginning of the temperature range, but there is a transition at about 250° K, when the line-width drops abruptly. In case of isotactic and atactic undeuterated samples, the second transition appears at about 285° K and 270° K, respectively. Similar results are observed in case of second moment versus temperature plot (fig. 2), except for the fact that the second moment transition appears at a little higher temperature than the line-width transition.

The first transition in isotactic polypropylene corresponds to a second moment drop of about 8.0 gauss², which is nearly equal to the calculated second moment drop due to CH_3 group rotation. This transition does not appear for the deuterated specimen, where CH_3 group has been changed to CD_3 group. And, thereby, it is conclusive that the first transition which appears near liquid nitrogen temperature is due to CH_3 group rotation. The second transition which appears between 250° K and 300° K is due to segmental motion in all the three cases. The second transition point for atactic is at lower temperature than for the isotactic polypropylene, also the second moment and line-width values are lower. It is in confirmation with the results of *Slichter* and *Fuschillow*. In detail, these results along with the results on poly 3, methylpentene and poly 4, methylbutene, will be published else where.

I am very thankful to Prof. *J. A. Sauer* for his interest in this work and for arranging a financial grant, in part, from A. E. C., U. S. A.

References

1) *Natta, G.*, J. Polymer Sci. **16**, 143 (1955).
2) *McCall, D. W.* and *W. P. Slichter*, J. Polymer Sci. **26**, 171 (1957).
3) *Slichter, W. P.* and *E. R. Mandell*, J. Chem. Phys. **29**, No. 1, 232 (1958).
4) *Sauer, Woodward* and *Fuschillow*, J. Appl. Phys. **30**, 1488 (1959).

From the Pennsylvania State University (U. S. A.)

Proton Magnetic Resonance of Neutron Irradiated Polypropylene

By R. P. Gupta

With 2 figures

(Received November 14, 1960)

Investigation on the Proton Magnetic Resonance in polypropylene in the temperature range 77° K to 375° K has been done for a series of neutron irradiated specimens of isotactic polypropylene.

The principal effect is the introduction of defects in the polymer due to cross-linking, leading to greater chain mobility initially, and later the increase in cross-links at high dosages acts to restrain the segmental motion.

N. M. R. experiments have been made with polypropylene samples of several irradiation dosages. The polypropylene samples employed for this experiment were molded in this laboratory and were irradiated at *Brookhaven* reactor to different neutron dosages. The samples designated as *A*, *B*, *C*, *D*, and *E* correspond to the following dosages respectively, 0, $5 \cdot 4 \times 10^{17}$ nvt., $8 \cdot 6 \times 10^{17}$ nvt., $5 \cdot 7 \times 10^{18}$ nvt., and 14×10^{17} nvt.

The nuclear resonance studies were made using a high resolution *Varian* spectrometer with variable temperature probe. As usual, line-widths and second-moments were determined from the line shapes.

In fig. 1, the line-widths are plotted as functions of temperature. The line-widths at liquid nitrogen temperature, for these samples, are in a range of 13 to

14.5 gauss. The line-width begins dropping as the temperature is increased and remains nearly constant between 150° K and 250° K. Again there is a transition after 250° K when the line-width begins to decrease. Two transitions are observed for all the samples, one near liquid nitrogen temperature and the other between 260° to 290° K. It is evident from the plot that the sharpness of transition decreases very much at high dosages. A shift in the second transition is observed,

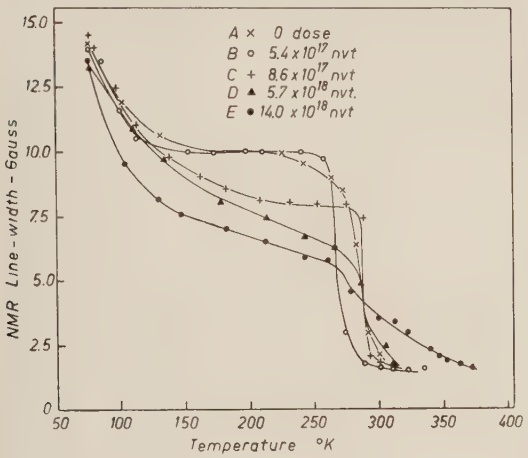


Fig. 1. Vide text

whereas the first transition does not seem to shift. The second transition temperature firstly shifts towards lower temperature with irradiation dose; but later on, at higher dosages, it shifts towards higher temperature. Similar results are obtained from second moment-temperature plot as shown in fig. 2. The line-width and second moment decrease very much at higher irradiation dosages.

The first transition which corresponds to the methyl group-rotation takes place near liquid nitrogen temperature. The transition does not seem to shift with increasing dose, though there is decrease in line-width and second moment values as the dose is increased. A shift in the second transition point is observed with increasing dose. In the beginning, as the dose is increased, a narrowing in the transition point takes place, and as the dose is further increased the transition broadens. At lower dosages, in the beginning, production of a few cross-links causes a disorder in the chain arrangement and, thereby, the mobility increases. At higher dosages, introduction of a large number of cross-links provides a hinderance to segmental motion, which causes a shift in the second transition point towards higher temperature. It can also be expressed as: The first effect of pile irradiation is to increase segmental mobility due to overall loss of order, and with further dosages there is decrease in molecular mobility as a result of increased cross-

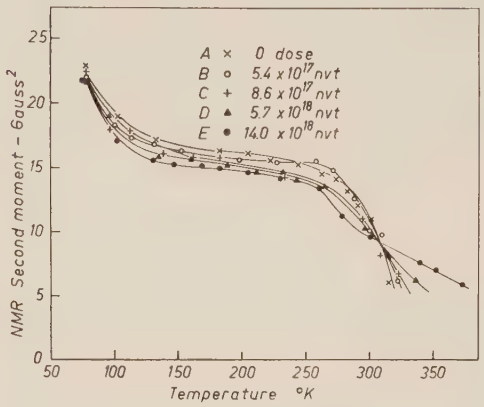


Fig. 2. Vide text

linking density. Our previous inference (with experiments on irradiation *PE*) that cross-links are produced predominantly in the amorphous region is confirmed by this experiment on polypropylene. The lowering of second moment and line-width at high dosages is due to the loss of protons by the material during the process of irradiation.

I am very much thankful to Prof. Dr. *J. A. Sauer* for his help in suggesting this work and for arranging a financial grant from A. E. C., U.S.A., to support this work. I am also thankful to Miss *Wechselberg* for typing this manuscript.

References

1) *Glick, R. E., R. P. Gupta* et al., Polymer **1**, No. 3, 340 (1960).
2) *Loy, Billy R.*, J. Polymer Sci. **44**, 341 (1960).
3) *Witt, Edward*, J. Polymer Sci. **41**, 507 (1960).
4) *Merril, Lenard* (results to be published).

Buchbesprechungen

Kolloidchemie. Von *W. Mannchen* und *A. Wibranetz*-Freiberg i. Sa. 107 Seiten mit 58 Abbildungen (Freiberg/Sa. 1959, Bergakademie, Hauptabteilung Fernstudium). Preis: brosch. DM 3,50.

Dieses von der Bergakademie Freiberg wohl hauptsächlich für das Fernstudium gedachte Bändchen stellt eine kurze Einführung in die Kolloidchemie dar, die in dem engen Rahmen von 106 Seiten allerdings Beachtliches leistet. Im wesentlichen werden die Phänomene als solche behandelt und kurze oft recht prägnante Erklärungen dazu gegeben, die dem Leser eine schnelle Aneignung des Stoffes leicht machen. Zur Festigung des Gelesenen dienen eine Sammlung von Fragen am Schluß eines jeden Kapitels, deren Antworten am Schluß des Buches zu finden sind. Auf diese Weise läßt sich natürlich leicht ein gewisses Maß von Wissen erlernen. Ob damit ein wirkliches Verständnis der Zusammenhänge – wenn auch nur in großen Zügen – erreicht wird, möchte der Referent in Frage stellen; nicht, weil das Büchlein etwa nicht richtig angelegt oder geschrieben wäre, sondern weil es in einem solchen Rahmen grundsätzlich wohl nicht möglich ist.

Als Einführung und Ergänzung für Nicht-Chemiker oder Laboranten wird es sicher ausgezeichnete Dienste leisten. Eine Darstellung der Kolloidchemie, wie man dem Titel nach annehmen

könnte, ist es jedenfalls nicht, weshalb nur am Titel, nicht am Bändchen selbst etwas auszusetzen wäre. *J. Stauff* (Frankfurt a. M.)

Lehrbuch der organischen Chemie. Von *A. F. Hollemann †*. 36. Auflage von *F. Richter*-Frankfurt a. M. XII, 646 Seiten mit 113 Abbildungen und einigen Tabellen (Berlin 1960, Walter de Gruyter & Co.). Preis: geb. DM 28,—.

Das Lehrbuch der organischen Chemie von *Hollemann-Richter* bedarf keiner besonderen Empfehlung mehr. Schon die in kurzen Abständen aufeinander folgenden Auflagen beweisen die allgemeine Wertschätzung, deren sich dieses Buch erfreut. – Die jetzt vorliegende Auflage ist im Umfang erweitert und trägt besonders auch den Fortschritten auf den Gebieten der Naturstoffchemie (Kohlenhydrate, Proteine, Terpene, Sterine, Nucleinsäuren, Alkaloide) Rechnung. – Die in der neuen Auflage vermehrten Hinweise auf die Originalliteratur werden sicher allgemein begrüßt werden. *R. Hähnel* (Offenbach a. M.)

Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie. Von *A. F. Hollemann †*. 8. Auflage von *L. Schuler*-Heidelberg. XX, 172 Seiten (Berlin 1960, Walter de Gruyter & Co.). Preis: kart. DM 9,80.

Dieses Buch, das nunmehr in der 8. Auflage erscheint, ist von den Verfassern bewußt in der Absicht geschrieben worden, den normalerweise überwiegend theoretischen Unterricht in organischer Chemie an Schulen aller Art durch Ausführung einfacher Versuche zu ergänzen und zu vertiefen, ohne den im Chemiestudium bei präparativen Arbeiten auftretenden großen apparativen und zeitlichen Aufwand heranzuziehen.

Aus diesem Grund beschränkten sich die Verfasser auf eine reine prägnante Beschreibung einfacher Nachweisreaktionen, grundlegender Arbeitsmethoden sowie typischer Reaktionen aus allen organischen Körperklassen. Es wurde dabei auf jede Theorie verzichtet, jedoch werden die einzelnen Versuche durch viele Formeln und Hinweise auf theoretische Erläuterungen ergänzt. Ein gutes Inhalts- und Sachverzeichnis sowie eine weitgehende Unterteilung in organische Körperklassen, insbesondere auf dem Gebiet der Naturstoffe, erleichtert den Gebrauch dieses Buches für die Praxis. Für den Chemiestudierenden ist das Werk bei der Ausführung der organischen Gruppenanalysen (Darstellung von Derivaten) von großem praktischen Wert. Ebenso ist es auf Grund der sicheren Versuchsanleitungen für den Chemieunterricht an Schulen sowie für Arbeitsgemeinschaften naturwissenschaftlich interessierter Kreise sehr gut geeignet. *H. Wolf* (Frankfurt a. M.)

Lehrbuch der organischen Chemie. Von *L. F.* und *M. Fieser*-Cambridge/Mass. Übersetzt von *H. R. Hensel*-Heidelberg. 4. deutsche Auflage. XX, 1301 Seiten mit 51 Abbildungen und 91 Tabellen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 56,—.

Daß sich ein fremdsprachiges Lehrbuch im deutschen Sprachgebiet durchsetzen konnte, seine Übersetzung wünschenswert erscheinen ließ und in kurzer Folge seit 1953 nun schon seine 4. deutsche Auflage erreichen konnte, ist vor allem auf dem Sektor der Chemie ungewöhnlich. Dies bereits spricht für die Qualität und die Beliebtheit dieses ausgezeichneten Werkes. Wie *R. Kuhn* in seinem Geleitwort so treffend ausdrückt, gelang hier in einzigartiger Weise eine Verbindung zwischen einer „verständlichen Einführung in die klassischen und theoretischen Grundlagen mit Anwendungen auf die verschiedensten Gebiete, ohne dabei zu kurz zu sein oder aber ins Breite zu geraten".

Auch diese deutsche Auflage ist gegenüber der 1956 erschienenen 3. amerikanischen und der vorausgehenden 3. deutschen ergänzt und somit auf dem neuesten Stand von Wissenschaft und Technik gehalten. So wird jetzt, was für den Leserkreis dieser Zeitschrift besonders wesentlich erscheint, die jüngste Entwicklung der Polymerisationskinetik mit *Ziegler*-Kontakten in einem neuen Abschnitt ausführlich behandelt. Auch das Spezialgebiet der Steroide, das von der raschen Entwicklung der modernen Chemie besonders betroffen ist, wurde sorgfältig überarbeitet, auch das Farbstoffkapitel ergänzt, und zwar durch neue Abschnitte über Metallkomplexe, Methinfarbstoffe, Farbphotographie und Reaktivfarbstoffe. Die Literaturzitate entsprechen dem Stand vom September 1959, ebenso die biographischen Daten.

Eine der wesentlichen Stärken auch dieser Auflage ist die eingehende Berücksichtigung der Biochemie („Kohlenhydrate", „Fette", „Proteine", „Kohlenhydratstoffwechsel", „Fettstoffwechsel", „Proteinstoffwechsel"), aber auch die Kapitel „Polymere" (unterteilt in „Kautschuk", „Kunstfasern" und „Kunststoffe") und „Farbstoffe" werden das besondere Interesse des Kolloidchemikers finden. Hinzuweisen ist auch auf die zahlreichen instruktiven Abbildungen, die eingehende, stets klar abgefaßte theoretische Begründung des Tatsachenmaterials und die Berücksichtigung anwendungstechnischer Fragen.

Zweifellos wird auch diese wieder vorzüglich ausgestattete Neuauflage den Freundeskreis des „*Fieser*" erweitern. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Textbook of Polymer Chemistry (Lehrbuch der makromolekularen Chemie). Von *F. W. Billmeyer jr.* VIII, 518 Seiten mit 191 Abbildungen und 51 Tabellen (New York 1957, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 10.40.

Die Makromolekulare Chemie und Physik ist ein geschlossenes Lehrgebiet. Das geht aus einer Reihe, speziell im Ausland erschienener, sich sehr ähnelnder Bücher immer wieder hervor, und auch das vorliegende Werk gehört zu dieser wissenschaftlichen Literatur. Es soll daher auch nichts gegen den Wert des Buches gesagt sein, wenn Ref. bemerkt, daß es nach Aufbau und Inhalt gegenüber diesen bereits vorhandenen Textbüchern hochpolymerer Chemie kaum Neues bringt, so daß sich eine ins einzelne gehende Erörterung erübrigt. Man hätte sich wohl gewünscht, daß manche Abschnitte ausführlicher geschrieben und die Verhältnisse mehr entwickelnd dargestellt worden wären, so z. B. die Kapitel 16, 17 und 18, die sich mit dem deformationsmechanischen Verhalten Hochpolymerer auseinandersetzen. Der Inhalt dieser Abschnitte ist nach Ansicht des Ref. nicht hinreichend, um in eine so komplizierte Materie einzuführen.

Da – wie schon gesagt – eine Anzahl ähnlicher Werke bereits existiert, steht es dem Ref. nicht an, dieses besonders hervorzuheben. Er weist aber gerne auf sein Erscheinen hin; denn auch das Studium dieses Buches stellt eine Möglichkeit dar, sich in das Gebiet der hochpolymeren Chemie einzuarbeiten. *W. Scheele* (Hannover)

Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik. Von *H. Fromherz*-Schwyz. 2. Auflage. X, 338 Seiten mit 43 Abbildungen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: geb. DM. 32,50.

Die Anwendung physikalisch-chemischer Gesetzmäßigkeiten auf wissenschaftliche oder technische Probleme bereitet dem Studierenden wie auch dem in der Technik Tätigen häufig mehr oder weniger große Schwierigkeiten. Anleitungen, wie diese Schwierigkeiten zu überwinden sind, gibt das vorliegende Buch.

Das Gesamtgebiet der physikalischen Chemie ist in vierzehn Kapitel aufgeteilt. Jedem Kapitel werden die wichtigsten Beziehungen und Formeln in der Art eines Repetitoriums vorangestellt. Auf die für die zahlenmäßige Berechnung erforderlichen Dimensionen und Einheiten wird besonders hingewiesen. Dann folgen die in das betreffende Kapitel gehörenden Aufgaben. An jede Aufgabe schließt sich eine ausführliche Darstellung der Lösung und des zahlenmäßigen Ergebnisses an.

Die Aufgaben sind sowohl der wissenschaftlichen Problematik entnommen als auch der Anwendung der physikalischen Chemie in der Technik. Sie sind zumeist von grundsätzlicher Bedeutung, so daß ihre Lösungsmethoden auch auf andere in dem vorliegenden Buch nicht behandelte Probleme angewendet werden können. Das Buch vermittelt also in vorzüglicher Weise den Übergang von der Theorie zur Praxis; seine systematische Durcharbeitung bringt dem fortgeschrittenen Studierenden und dem jungen Wissenschaftler sehr großen Nutzen.

Die erste Auflage war bereits innerhalb der ersten vier Jahre vergriffen. Beim Studium der vorliegenden Neuauflage stellt man fest, daß sie gegenüber der ersten Auflage wesentlich verbessert und erweitert wurde. So hat der Verfasser zu den Beispielen aus der Kernchemie eine Reihe weiterer interessanter Aufgaben hinzugenommen. Nützlich ist auch die Aufnahme der Eigenwertmethode für die Behandlung der Kinetik von Reaktionsfolgen.

Insgesamt füllt das Buch eine wesentliche Lücke im deutschen Schrifttum aus und kann Studierenden und Wissenschaftlern wärmstens empfohlen werden. *R. Suhrmann* (Hannover)

Chemische Technologie. Sammelwerk in 5 Bänden. Herausgegeben von *K. Winnacker* und *L. Küchler*-Frankfurt a. M. 2. Auflage. **Band 3: Organische Technologie I.** XX, 912 Seiten mit 347 Abbildungen und 226 Tabellen (München 1959, Carl Hanser Verlag). Preis: geb. DM 98,— (Subskriptionspreis DM 89,—).

In außerordentlich schneller Folge erscheint die 2., in wesentlichen Abschnitten verbesserte Auflage dieses Werkes, das sich schnell den führenden Platz als großes Lehrbuch und Nachschlagewerk, als zuverlässiges 5-bändiges Handbuch der Technischen Chemie errungen hat. Man muß dem Herausgeber und dem Verlag sehr dankbar sein, daß sie wenige Jahre nach Abschluß der 1. Auflage den Mut hatten, die Neubearbeitung herauszubringen. Alle Vorzüge, die bereits bei Besprechungen des 1. Bandes dieser 2. Auflage hervorgehoben wurden, zeichnen auch den vorliegenden Band aus. Er enthält sehr wesentliche Abschnitte der organisch-chemischen Technologie. Die bewährte Aufteilung des großen Gebietes auf diesen 3. sowie den bereits im Druck befindlichen 4. Band wurde beibehalten, so daß im 3. die organischen Grundstoffe und Zwischenprodukte behandelt sind. Die erste Durchsicht zeigt bereits die straffere Gliederung des Ganzen und die Bearbeitung wesentlicher Teile durch neu hinzugetretene Autoren, so daß deren Zahl gerade in diesem Bande wesentlich vermehrt erscheint. Dies bedingte eine gründliche Mitarbeit der Herausgeber, im wesentlichen von Prof. *Küchler*. Er hat durch straffe Zusammenfassung, zweckmäßige Richtlinien für die Textgestaltung, bessere Anordnung der Literatur, sorgfältige Auswahl der Zeichnungen und Weglassen von veralteten Angaben sowie auf neuen Stand ergänzte statistische Angaben beachtliche Verbesserungen angebracht und trotzdem durch Verwendung aller drucktechnischen Möglichkeiten erreicht, daß der Umfang des Bandes nur wenig vergrößert wurde. Das ist um so bemerkenswerter, als es trotz Berücksichtigung vieler Neuentwicklungen der Technik und Schließen mancher Lücken der Erstauflage geschah.

Einen 175 Seiten füllenden Teil des Bandes nimmt die Veredelung der Steinkohle sowie der Braunkohle und geologisch jüngerer Brennstoffe ein. Durch die Heranziehung von etwa 15 Mitarbeitern sind alle Einzelheiten von besonderen Fachleuten bearbeitet. Eine gründliche Darstellung hat auch die Chemische Technologie des Erdöls durch Prof. *Zorn*-Wien (früher Ludwigshafen) auf 220 Seiten gefunden. Entsprechend der immer wichtiger werdenden Petrolchemie ist die Verarbeitung der Erdöle und die Gewinnung der verschiedensten Zwischenprodukte daraus nach modernen Verfahren wie der katalytischen Krackung oder Druckhydrierung, letztere wie früher durch *W. Krönig*, eingehend behandelt. Die Gewinnung niederer Kohlenwassserstoffe aus Erdöl oder Erdgas wird ebenfalls mit allen Einzelheiten an Hand übersichtlicher Schemata dargestellt. Auch synthetische Schmierstoffe, überhaupt Schmierölgewinnung und Zusatzstoffe zu Schmierölen werden so behandelt, daß die an kolloidchemischen Fragen dieses Gebietes Interessierten einen guten Überblick erhalten. Beispielsweise ist der Abschnitt über die Viskosität von Kohlenwasserstoffen neu geschrieben und in der vorliegenden Form übersichtlich. Überhaupt findet der Kolloidchemiker an vielen Stellen des Bandes ihn besonders interessierende Hinweise und vorteilhafte Zusammenfassungen über Teilgebiete technisch-chemischen Geschehens. Die Methanol- und Isobutylölsynthese ist gegenüber der Erstauflage kaum verändert worden, die *Fischer-Tropsch*-Synthese wurde durch Prof. *Kölbel*-Berlin gründlich neu bearbeitet.

Bei den Abschnitten über Holz und seine Verarbeitung ist eine zweckmäßige Zusammenfassung erfolgt, die der Gesamtübersicht und den einzelnen Teilen zugute gekommen ist. Das von *O. Horn* und *H. Bestian* ausgezeichnet geschriebene Kapitel über aliphatische Chemikalien und Zwischenprodukte (130 S.) bringt in klarer Einteilung die organisch-chemischen Anfangsprodukte aus Acetylen, Olefinen sowie Methan und seinen Homologen und stellt eine besondere Bereicherung des vorliegenden Bandes dar. Ebenfalls neu bearbeitet und wesentlich verbessert wurden die aromatischen Zwischenprodukte, die in der Erstauflage in den 4. Band geraten waren, während die Chemiefasern diesmal für den nächsten Band vorgesehen sind, wo sie auch richtiger hingehören, selbstverständlich im Anschluß an die Kunststoffe.

Mit Hochachtung vor der Leistung der Herausgeber und mit besonderem Dank an die Verfasser

der einzelnen Abschnitte legt man nach eingehender Lektüre das Buch aus der Hand. Gerade diesen wichtigen Band des Gesamtwerkes wird man wie die erste Auflage gern und oft zu Rate ziehen, wenn es gilt, sich über allgemeine Arbeitsweisen der organ.-chem. Technik oder über Einzelfragen zu unterrichten. In vielem ersetzt er mit der Fülle seiner Einzelangaben größere Enzyklopädien, und er hat durch den eingangs erwähnten Fleiß der Bearbeiter den unschätzbaren Vorteil, daß man in Kürze das Gesamtgebiet als abgeschlossenes Ganzes überschauen kann. Man sollte eine Anschaffung des Werkes jedem Chemiker empfehlen, der sich den Sinn fürs Ganze bewahrt hat. Vor allem wird dieser Band jeden befriedigen, der die Technik der Grundstoffe und Zwischenprodukte gründlich kennenlernen will, und ihm ein zuverlässiger Ratgeber sein.

G. Schiemann (Hannover)

Advances in Chemical Physics, Vol. II (Fortschritte der chemischen Physik, Band 2). Herausgegeben von *I. Prigogine*-Brüssel. IX, 412 Seiten mit 44 Abbildungen und 30 Tabellen (New York 1959, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 11.50.

Der Herausgeber hat sich für diese Reihe der Fortschrittsberichte das Ziel gesetzt, Experten aus verschiedenen Bereichen der modernen physikalischen Chemie ihrer eigenen Auffassung entsprechend und ohne störende Einschränkung des Raumes über ihre eigenen Arbeitsgebiete berichten zu lassen. In diesen Berichten soll bewußt die knappe, für den Nichtfachmann oft unverständliche Sprache vermieden werden, die in den kurzen Aufsätzen der Fachzeitschriften meist unvermeidbar ist. In dem vorliegenden zweiten Band läßt sich die Bedeutung und der Erfolg der Bemühungen des Herausgebers z. B. an dem Beitrag von *Per-Olov Löwdin*, Uppsala „Das Korrelationsproblem in der Mehrteilchen-Quantenmechanik" (S. 207 bis 322) deutlich demonstrieren. Der Verfasser gibt zunächst einen historischen Überblick über die Entwicklung in der Behandlung des Korrelationsproblems und beschreibt dann die gegenwärtigen Vorstellungen. Besondere Sorgfalt verwendet er dabei auf die hier so wichtige Definition der Grundbegriffe, vor allem der Korrelationsenergie. Physiker, Chemiker und Physikochemiker werden dem Verfasser zweifellos für die Klarheit der Darstellung dieser Methoden danken, die heute in der Physik der Atome, Moleküle und der Atomkerne und in der Festkörperphysik eine so bedeutende Rolle spielen. An den Text schließt sich eine umfassende nach Erscheinungsjahren geordnete Bibliographie an (S. 323 bis 365), die von *H. Yoshizumi* zusammengestellt wurde. Weitere Beiträge: „*Clathrat*-Lösungen" von *J. H. van der Waals* u. *J. C. Platteeuw*; „Inter- und Intramolekulare Kräfte und molekulare Polarisierbarkeit" von *K. S. Pitzer*; „Thermodynamik metallischer Lösungen" von *R. A. Oriani*; „Neuere Fortschritte in der Polymer-Chemie" von *M. Szwarc*; „Kern-Quadrupol-Resonanz in bestrahlten Kristallen" von *J. Duchesne*; „Potentialbarrieren bei Rotationsvorgängen in Molekülen" von *E. B. Wilson*, Jr.

G. Haase (Frankfurt a.M.)

The Molecular Theory of Solutions (Die molekulare Theorie der Lösungen). Von *I. Prigogine*-Brüssel. XII, 448 Seiten mit 122 Abbildungen und 39 Tabellen (Amsterdam 1957, North-Holland Publishing Co.). Preis: geb. hfl. 48,—.

Bekanntlich sind die Schwierigkeiten, die bei der Aufstellung einer allgemeinen molekularen Theorie der Flüssigkeiten zu überwinden sind, erheblich. Dies gilt nicht ganz, wenn es sich um eine Theorie der flüssigen Mischungen, insbesondere der Lösungen handelt, da es hier meist genügt, die Eigenschaften der Mischungen durch die ihrer reinen Komponenten zu beschreiben, doch sind auch hier trotz aller Fortschritte der letzten Zeit die Schwierigkeiten noch beträchtlich.

Das vorliegende Buch gibt nun eine umfassende Darstellung der molekularen Theorie der Lösungen, und zwar von einem Gesichtspunkt, um dessen Herausarbeitung sich der Verfasser und seine Schule besonders verdient gemacht haben. Davon ausgehend, daß die „Freie Volumen-Theorie" des Gittermodells der Flüssigkeiten nicht in allen Fällen zu befriedigenden Lösungen führt, greift der Verfasser den Gedanken der „korrespondierenden Zustände" in seinem modernen Gewand (Theorie der konformen Lösungen, *Longuet-Higgins*, 1951) auf. Er entwickelt sein "average-potential-model" als Kombination des Zell-Modells und der Theorie der konformen Lösungen und kommt zu einer allgemeinen Zustandsgleichung, in welcher die thermodynamischen Funktionen durch die makroskopischen Variabeln und molekulare Parameter ausdrückbar sind. (Diese sind für jeden Zustand die Koordinaten des Energieminimums der Partikel im Zellmodell.) Dieses Prinzip ist nun derartig fruchtbar, daß sich daraus unter Anwendung statistischer Methoden – deren Charakter durch die Wahl des Modells nicht eingeschränkt werden – eine allgemeine Theorie entwickeln läßt, die eine große Zahl verschiedenartiger Klassen umfaßt. So werden beispielsweise Lösungen von Makromolekülen, Isotopen-Mischungen, Mischungen mit Dipol-Flüssigkeiten, Mischungen, in denen Wasserstoffbindungen auftreten, u. a. m. behandelt und deren thermodynamische Eigenschaften auf Eigenschaften der Moleküle der reinen Komponenten zurückgeführt. Die Erfolge sind erstaunlich. Da die Theorie ihre Parameter aus experimentell meßbaren Konstanten der reinen Stoffe entnimmt, dürfte sie überaus nützlich sein.

Besonders begrüßenswert ist, daß in dem Buch nicht nur die Theorie des "average-potential-model" dargestellt wird, sondern der Leser auch einen Einblick in andere Theorien bekommt. Wegen der Klarheit der Darstellung, die das Buch auch Physiko-Chemikern zugänglich macht, dürfte ihm ein gebührender Platz in der Literatur zukommen.

Druck und Ausstattung sind sehr gut, die Anschaffung ist jedem, der sich für dieses Gebiet interessiert, zu empfehlen.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Die Phasenregel und ihre Anwendungen. Von *A. Findlay*-Beckenham. 9. Auflage von *A. N. Campbell* und *N. O. Smith*-New York. Übersetzt von *W. Petzold* und *H. Wolf*. XV, 368 Seiten mit 263 Abbildungen und 60 Tabellen (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 32,—.

A. Findlays im Jahre 1904 erstmalig erschienenes Buch "The Phase Rule and its Applications", das bereits in einer früheren Auflage in der Übersetzung von *M. A. Bredig* zahlreiche deutsche Leser gefunden hatte, ist jetzt wieder als Übersetzung der von *A. N. Campbell* (Winnipeg, Canada) und *N. O. Smith* (New York) völlig neu bearbeiteten 9. Auflage zugänglich. (Übersetzer sind *W. Petzold* und *H. Wolf*).

Mit diesem Buche wird dem Benutzer eine überaus plastische Einführung in die Phasenlehre geboten, so daß sich auch diejenigen Leser angesprochen fühlen können, deren Abneigung gegen mathematische Formulierungen auch durch die ständig zunehmende Mathematisierung der Naturwissenschaften nicht beseitigt werden konnte.

Bei der Behandlung des nach der Anzahl der Systemkomponenten eingeteilten Stoffes wird in der hier notwendigen großzügigen Weise von graphischen Darstellungen, besonders auch von räumlichen Diagrammen, Gebrauch gemacht; nicht zuletzt ist dies auch dem Verlag zu danken. Zur Veranschaulichung der Probleme werden zahlreiche Beispiele angeführt und ausführlich besprochen, wobei auch auf eine Zitierung der zugehörigen Literatur nicht verzichtet wird. So findet man nach den allgemeinen Kapiteln „Gleichgewicht" und „Phasenlehre" (S. 1 bis 13) im Abschnitt „Einstoffsysteme" außer der systematischen Behandlung der möglichen Erscheinungen als typische Systeme die Phasen des H_2O, des D_2O, des Schwefels, Zinns, Phosphors sowie die von NH_4NO_3 ausführlich diskutiert, dazu einen Abschnitt über „flüssige Kristalle". Auf die Wiedergabe von ausführlichen Tabellen von Daten, die in Nachschlagewerken leicht aufzufinden sind, ist hier zum Vorteil des Buches verzichtet worden.

In weiteren Kapiteln werden Zweistoffsysteme, Dreistoffsysteme und Systeme mit mehr als drei Komponenten behandelt. Sehr nützlich scheint dem Rezensenten hier ein Abschnitt über die praktische Anwendung von Gleichgewichtsdiagrammen zu sein, ebenso ein Anhang, in welchem das Vorgehen bei der Aufstellung solcher Gleichgewichtsdiagramme erläutert wird.

K.-C. Buschbeck (Hanau/Main)

Ionenaustauscher, Band I: Grundlagen, Struktur, Herstellung, Theorie. Von *F. Helfferich*-Berkeley/Calif. VIII, 520 Seiten mit 153 Abbildungen und 14 Tabellen (Weinheim 1959, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 48,—.

Wie der Autor in seinem Buch zu Beginn feststellt, wächst das Interesse an Ionenaustauschern, gemessen an der Zahl der Veröffentlichungen, fast explosionsartig. So schien es mehr als gerechtfertigt, das Gebiet in einer knappen aber doch möglichst erschöpfenden Art monographisch darzustellen, obwohl es unter etwas anderen Gesichtspunkten bereits von anderen Seiten geschehen ist. Neben einer solchen aus der Materie selbst sich ergebenden Rechtfertigung gibt es noch eine weitere wesentliche, nämlich die, die durch das Vermögen des Autors bedingt ist. Und diese scheint dem Rezensenten von besonderem Gewicht zu sein, denn das Buch ist von einer Frische der Darstellung, Klarheit der Konzeption und dabei erstaunlicher Geschlossenheit – trotz der Unmöglichkeit, die mächtig angeschwollene Literatur voll zu berücksichtigen –, daß es dem Leser ausgesprochene Freude bereiten wird, darin zu lesen und daraus zu lernen.

Das Buch behandelt in 12 Kapiteln Struktur, Aufbau der Austauschertypen, Herstellung, Kapazität, Gleichgewichte (darunter Quellung, Adsorption und Komplexbildung), Kinetik des Austauschs, Elektrochemie, Austauschermembranen, Packungen (mit ausführlicher Theorie!), Verhalten in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, Katalysatoreigenschaften und mehr als Ergänzung Elektronenaustauscher und Redox-Ionenaustauscher. Besprechung von Phänomenen, Beschreibung experimenteller Methoden und Theorie sind wohl gegeneinander ausgewogen, letztere sehr anschaulich und klar aus den Grundlagen entwickelt. Vielleicht wird bei den Austauschermembranen der (nichteingeweihte) Leser Schwierigkeiten haben, doch wendet sich dieses Kapitel mehr an die speziell hieran Interessierten, die damit aber eine ausgezeichnete Arbeitsanleitung erhalten. Sehr gut ist die jedem Kapitel zugefügte Zusammenfassung des behandelten Stoffes – zum Lernen wie zum Suchen –, sie sollte sich auch bei allgemeinen Lehrbüchern bei uns einführen.

Der Rezensent muß für sich persönlich gestehen, daß er selten von einer Monographie so beeindruckt war wie von der vorliegenden; es ist zu hoffen, daß dieses nützliche und schöne Buch weite Verbreitung findet. *J. Stauff* (Frankfurt a. M.)

Angular Scattering Functions for Spherical Particles (Streufunktionen kugeliger Partikeln in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel). Von *W. J. Pangonis* und *W. Heller*-Wayne State University. Tabellenwerk. 226 Seiten (Detroit, Mich. 1960, Wayne State University Press). Preis: kart. $ 6.50.

In diesem Tabellenwerk sind die Streufunktionen kugeliger Partikeln in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel wiedergegeben, die zur Auswertung von Lichtstreuungsmessungen von kolloiden Systemen notwendig sind. Die Verfasser konnten dabei auf ein ebenfalls von ihnen herausgegebenes Tabellenwerk über Lichtstreuungsfunktionen zurückgreifen, das die Basis für die neuen Berechnungen lieferte. [Vgl. Bespr. Kolloid-Z. **154**, 73 (1957)]. Im neu vorliegenden Werk ist nun die Winkelabhängigkeit des Streulichtes direkt und ohne weitere Rechnung abzulesen. Das Ziel ist mit Hilfe elektronischer Rechenmaschinen erreicht worden.

Die Tabelle umfaßt einen Bereich von $m = 1{,}05$ bis 1,30 unterteilt in Schritten von 0,05 (m = Brechungsindex Partikel/Brechungsindex Dispersionsmittel). α ($= 2\,\pi \cdot$ Partikelradius/Lichtwellenlänge im Dispersionsmittel) variiert von 0,2 bis 0,7 in Schritten von 0,2 und der Beobachtungswinkel γ von 0° bis 180° in Schritten von 5°. Es sind die Intensitätsfunktionen i/α^3 für senkrecht und parallel zur Beobachtungsrichtung schwingendes sowie für unpolarisiertes Licht aufgeführt, die direkt dem Verhältnis von beobachteter und eingestrahlter Lichtintensität proportional sind.

Jeder, der auf dem Gebiet der Lichtstreuung arbeitet, wird das Erscheinen der Tabelle sehr begrüßen. *J. Stauff* (Frankfurt a. M.)

Polarographisches Praktikum. Von *J. Heyrovský*-Prag. 2. Auflage. (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band 4) VIII, 116 Seiten mit 105 Abbildungen und 5 Tabellen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1960, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 19,80.

Das nun in zweiter Auflage erschienene Buch stellt einen Leitfaden für praktische Übungen in der Polarographie dar, sei es für fortgeschrittene Studierende in einem physikalisch-chemischen Hochschulpraktikum, sei es zur Einführung für Chemiker, die die Polarographie als Analysenmethode anwenden wollen. Daß dieses Buch einem Bedürfnis entsprach, zeigte sich schon an der Aufnahme der vor 12 Jahren erschienenen ersten Auflage, und es ist angesichts der ständig sich ausbreitenden Anwendung dieser elektro-chemischen Methode besonders zu begrüßen, daß sich der Autor

der Mühe unterzog, die Neuauflage dem derzeitigen Entwicklungsstand entsprechend anzupassen.

In zwei Teilen etwa gleichen Umfangs werden einerseits die „Meßanordnungen" und andererseits „Polarographische Bestimmungen" behandelt. Der erste Teil stellt eine experimentelle Einführung in die Prinzipien und die Methodik dar, und der zweite Teil gibt mit seinen ausgewählten Beispielen, die auch die elektrochemische Problematik unterstreichen, eine systematische Anleitung zur Durchführung polarographischer Messungen sowie der Interpretation und Auswertung der erhaltenen Stromspannungskurven. Eine Tabellenauswahl und Literaturangaben ergänzen die Ausführungen und erleichtern die Ausweitung der Beispiele auf weitere Systeme und Probleme.

Was die Anwendung auf dem Gebiet der Kolloidchemie und der grenzflächenaktiven Stoffe anbelangt, so liegen die Beziehungen zur Polarographie weniger auf dem rein analytischen Sektor als vielmehr der Beeinflussung auftretender Maxima oder etwa der Inhibition von Elektrodenprozessen, was sich zur Klärung mancher wissenschaftlicher Fragen, letztlich aber auch zu indirekten Analysen nutzen läßt.

Das Buch braucht für den vorgesehenen Verwendungszweck nicht erst empfohlen zu werden; der Name des Autors, selbst Schöpfer der Polarographie und an allen Zweigen der Entwicklung maßgeblich beteiligt, sagt genügend.

L. Holleck (Hamburg)

Vierter Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie (Berlin 10.–17. 9. 1958). Verhandlungen, Band 1: Physikalisch-technischer Teil. Herausgegeben von *C. Möllenstedt, H. Niehrs, E. Ruska*. XIX, 851 Seiten mit 1026 Abbildungen und einigen Tabellen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1960, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 228,—.

Der Berichtsband bringt in etwa 200 Referaten die Darstellung von Untersuchungen, die sich teils mit der Weiterentwicklung der elektronenmikroskopischen Abbildungsverfahren und Abbildungsgeräte und der damit zusammenhängenden, grundsätzlichen Fragestellung Bildentstehung, Bildkontrast und Auflösungsvermögen betreffend, teils mit der Anwendung der elektronenmikroskopischen Untersuchungsmethode beschäftigen. Da die übermikroskopische Abbildungsmethodik sich nicht mehr auf das klassische elektrostatische oder elektromagnetische Übermikroskop beschränkt, sind in dem Tagungsbericht viele interessante Beiträge über die Reflexions- und Emissionsmikroskopie, über die von *Coslett* inaugurierte Röntgenprojektionsmikroskopie und die Feldelektronen- bzw. Ionenmikroskopie zu finden.

Das Emissionsmikroskop, das mit der Emission von Sekundärelektronen, ausgelöst entweder durch Beschuß mit Elektronen (*Weißenberg*) oder mit Ionen (*Möllenstedt*), arbeitet, hat zwar bei weitem nicht das Auflösungsvermögen des elektrostatischen oder elektromagnetischen Durchstrahlungsmikroskops (500–700 Å gegenüber 8 Å), aber es hat den Vorzug, daß Oberflächen kompakter Körper direkt und nicht erst unter Zuhilfenahme einer dünnen, durchstrahlbaren Abdruckfolie untersucht werden können. Außerdem tritt eine charakteristische, lokale Differenzierung im Bild auf, da die Ergiebigkeit an ausgelösten Sekundärelektronen stark materialabhängig ist. Auch die *Coslett*sche Röntgenprojektionsmikroskopie hat nur ein bescheidenes Auflösungsvermögen von etwa 2000 Å (also etwas besser als das lichtoptische Mikroskop). Es gestattet aber, biologische Objekte außerhalb des Vakuums zu untersuchen, und ermöglicht eine Differenzierung der Details nach Maßgabe ihrer Röntgenstrahlabsorption, liefert also grundsätzlich neue Informationen. Die Feldemissionsmikroskopie mit Elektronen und Ionen kann in einigen Arbeiten (*E. W. Müller*) mit Rekorden bezüglich des Auflösungsvermögens aufwarten (4,4 bzw. 2,7 Å), wobei die Begriffe Flächenauflösung und Kettenauflösung auseinandergehalten werden müssen. Das von *E. W. Müller* mit Helium (10^{-3} mm Hg) betriebene Tieftemperatur-Ionenmikroskop hat infolge der hohen Ionisierungsarbeit von Helium den einzigartigen Vorteil, daß sich mit ihm Metalloberflächen, die auch nicht von einem einzigen Fremdatom besetzt sind, also in idealer Reinheit abbilden lassen. Wenn also auch die Fragen, die mit dem Feldemissionsmikroskop bearbeitet werden können, sich im wesentlichen zunächst nur auf die Oberflächeneigenschaften fester Körper beziehen, so ist anderseits die hier zur Verfügung stehende Versuchsmethodik eine nahezu ideale.

Es ist interessant festzustellen, daß ganz allgemein die Fragen der Bildentstehung, des Kontrastes und der Auflösung bei allen Arten von elektronen- oder ionenmikroskopischer Abbildung, die vollständig geklärt schienen, erneut wieder zur Diskussion gestellt werden (*Niehrs, Lenz*). In einer Reihe von theoretischen und praktischen Arbeiten kommt klar zum Ausdruck, daß die Bildentstehung durch die Eigenschaften des Objekts, vor allem, wenn es kristallin aufgebaut ist, so entscheidend modifiziert werden kann, daß die Analyse des Bildes unter Benutzung der vom Lichtmikroskop her geläufigen Erfahrungen zweifelhaft wird.

Was die Anwendung der elektronenmikroskopischen Methoden auf physikalische Fragestellungen angeht, so ist zu sagen, daß zunächst das Studium der Eigenschaften dünner Schichten von der neuen Methodik profitiert. Den Nachweis der Fehlerhaftigkeit von Schichten, die durch Kathodenzerstäubung oder Aufdampfung ohne extreme Vorsicht erzeugt wurden, wurde erst durch das Elektronenmikroskop erbracht. In gleicher Weise verdanken wir ihm die allmähliche Herausarbeitung der günstigsten Herstellungsbedingungen solcher Schichten. Da „Versetzungen" und „Fehlstellen" in Kristallen jetzt elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht werden können, wird auch auf diesem wichtigen Gebiet der Festkörperphysik ein stetiger Fortschritt möglich sein. Das gleiche gilt für die Untersuchungen kolloidaler Teilchen und submikroskopischer Einkristalle, die jetzt sowohl nach ihrer geometrischen Form als auch nach ihrer Struktur – und zwar nicht im Mittel, sondern jedes Teilchen einzeln – studiert werden können. Es wurden bereits an solchen kleinen Einkristallen (whiskers) in kombinierten Untersuchungen extreme Festigkeitseigenschaften festgestellt. Die Kombination eines Feldionenmikroskops und eines Massenspektrometers (*Beckey*) gab eine interessante Bestimmung von Assoziationsprodukten des Wassers [H_3O^+; $H_3O^+ \cdot H_2O$; $H_3O^+ \cdot (H_2O)_2$]. Die Analyse ist gegenüber derjenigen mit dem normalen Massenspektrometer von großer Einfachheit.

Es ist bereits jetzt der Nutzen, den die physikalische Chemie (Oberflächenerscheinungen und chemische Analysen), die Kristallographie (Kristallwachstum), die Metallurgie und ganz allgemein die Strukturforschung von der Elektronenmikroskopie und den ihr angeschlossenen Methoden

hat, beträchtlich. Es ist vorauszusehen, daß die Breite der Anwendungsmöglichkeiten noch sehr zunehmen wird. Besondere Hoffnungen sind auf die „Verzahnung" der elektronenmikroskopischen Methodik mit anderen klassischen Untersuchsmethoden der Physik und Chemie, die bereits in diesem Bericht deutlich in Erscheinung tritt, zu setzen.

Druck und Ausstattung des Buches sind über jedes Lob erhaben; besonders hervorgehoben zu werden verdient die unübertreffliche Wiedergabe der häufig sehr anspruchsvollen Photographien. Das Buch gibt insgesamt einen so vollständigen und hervorragenden Überblick über die modernsten Ergebnisse auf den angesprochenen Gebieten, daß es jedem Fachmann zugänglich sein sollte.

C. von Fragstein (Saarbrücken)

ASTM Standards. 1959 Supplement, Part 6: Wood, Paper, Shipping Containers, Adhesives, Cellulose, Leather, Casein (Ergänzungen 1959 zu den Normen der Amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung, Teil 6: Holz, Papier, Versandbehälter, Klebstoffe, Cellulose, Leder, Casein) X, 127 Seiten mit einigen Abbildungen und Tabellen (Philadelphia 1959, American Society for Testing Materials). Preis: brosch. $ 4.—.

Dieses Büchlein enthält Ergänzungen, welche die ASTM-Bände des Jahres 1959 von denen des Jahres 1958 unterscheiden, insoweit es sich um neue Normen oder Umarbeitungen handelt. In den Fällen, in denen Probenormen mit nur unbedeutenden Änderungen übernommen wurden, begnügte man sich jedoch damit, die Korrekturen auf einer (gelben) Beilage anzuführen. Den breitesten Raum nimmt das Gebiet Holz und Holzkonservierung ein. Aus dem Abschnitt Cellulose und Cellulosederivate interessiert besonders die Normierung der Löslichkeit der Cellulose in Natriumhydroxyd sowie die zahlreichen Definitionen von Fachausdrücken, ferner aus dem allgemeinen Teil die Normierung der Laboratoriumsöfen und -Trockenschränke. Es erübrigt sich wohl, auf die praktische Bedeutung auch dieses Bandes der ASTM-Standards noch besonders hinzuweisen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

ASTM Standards, 1959 Supplement, Part 10: Textiles, Soap, Water, Atmospheric Analysis, Wax Polishes (Ergänzungen 1959 zu den Normen der Amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung, Teil 10: Textilien, Seife, Wasser, Analyse von Bestandteilen der Atmosphäre, Wachspolituren) XII, 375 Seiten mit einigen Abbildungen und Tabellen (Philadelphia 1959, American Society for Testing Materials). Preis: brosch. $. 4.—.

Für diesen erheblich umfangreicheren Band gilt zunächst ebenfalls das in der vorstehenden Besprechung für den 6. Teil Gesagte. Der 10. Teil enthält übrigens den gleichen Abschnitt über Laboratoriumsöfen wie der 6. Teil. Weit über die Hälfte dieses Bandes befaßt sich mit Textilien; besonders erwähnt seien davon die quantitative Bestimmung der Faserrohstoffe, die ja auch auf unserem Kontinent zunehmendes Interesse findet; ein größerer Abschnitt über Definitionen und Prüfmethoden bei Reifencord, ein Abschnitt über die Micronaire-Methode zur Prüfung der Faserfeinheit, einer über die Bestimmung der Reißfestigkeit von Nähten, einer über Normierung von Faservliesen, um nur einige z. Z. im Mittelpunkt des Interesses stehende Gebiete zu nennen. Ebenso wichtig sind die Definitionen zu dem Gebiet Industriewasser und -Abwasser sowie die zugehörigen analytischen Methoden. In dem Abschnitt Seifen und Detergentien ist Natriumtripolyphosphat $Na_5P_3O_{10}$ bzw. seine Analyse besonders eingehend behandelt. Der Abschnitt Wachse, Polituren sowie Analyse von atmosphärischen Bestandteilen umfaßt nur eine Druckseite. Auf jeden Fall enthält auch dieser Band außerordentlich viel auch für den europäischen Fachmann Unentbehrliches.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Das Glas im chemischen Laboratorium. Entwicklung und Fertigung der gläsernen Laboratoriumsgeräte, der wichtigsten Werkzeuge des Forschers. Von *F. Friedrichs †*. 3. Auflage von *J. Friedrichs*-Wertheim-Glashütte. VIII, 154 Seiten mit 176 Abbildungen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1960, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 18,—.

Dr. *Josef Friedrichs* hat das Werk seines verstorbenen Bruders *Fritz Friedrichs* in 3. Auflage fortgesetzt. Neugestaltungen wurden nur dort getroffen, wo in den letzten Jahren Fortschritte erzielt wurden. Das Buch bezieht sich nach wie vor nur auf die Fertigung von Glasgeräten für das chemische Laboratorium, stellt also im wesentlichen eine Glasapparatekunde dar. Dieser Abschnitt (III) nimmt infolgedessen auch den größten Raum ein. Von einfachen Flaschen, Kochgeräten, Hähnen usw. geht die Übersicht bis zu Meßgeräten und Spezialapparaturen für besondere Bestimmungsmethoden. In Abschnitt II wird die allgemeine Technologie der Glasverarbeitung besprochen. Neben einem kurzen Abriß der Geschichte der Glastechnik behandelt er Glas als Werkstoff für Laborgeräte, Verschlüsse und Anschlüsse, Normen, Schliffe und allgemeine Richtlinien für die Glasbearbeitung. Abschnitt I behandelt die spezielle Technologie der Fertigung von Glasgeräten und stellt eine kleine Anleitung zum Glasblasen, Schleifen und Justieren dar. Nicht nur der Berufsglasbläser, sondern auch der Chemiker und Laborant, vor allem aber der Chemie- und Physikstudent kann aus dem flüssig geschriebenen und mit zahlreichen Abbildungen versehenen Buch eine Fülle von Anregungen für die Laborarbeit entnehmen, das deshalb in jede Laboratoriumsbibliothek gehört. Obgleich Grenzgebiete nur wenig berücksichtigt werden, kann es auch ein guter Ratgeber für medizinische und biologische Laboratorien sein. 98 Literaturzitate und ein Namen- und Sachregister vervollständigen den Inhalt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Bericht über eine Neukonstruktion. 3 Seiten mit 1 Abb. (Weilheim 1960, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten). Ohne Preisangabe.

Bloch, K.-Cambridge: **Lipide Metabolism.** XIII, 411 Seiten mit einigen Abb. und Tab. (New York 1960, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 10.50.

Eley, D. D.-Nottingham, *P. W. Selwood*-Evanston and *P. B. Weisz*-Paulsboro (Herausgeber): **Advances in Catalysis and Related Subjects,** Vol. 12. X, 324 Seiten mit zahlr. Abb. und Tab. (New York 1960, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 11.—.

Elias, H. G. und *F. Patat*-München: **Zur Isolierung und Charakterisierung von Chondroitinschwefelsäuren** (Abhandlungen der Mainzer Akademie der Wissenschaften und der

Literatur, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Jahrgang 1960, Nr. 4) 58 Seiten mit 7 Abb. und 14 Tab. (Mainz 1960, Verlag der Akademie der Wissenschaften und der Literatur). Preis: brosch. DM 5.60.

Kohlrausch, H.†: **Praktische Physik** zum Gebrauch für Unterricht, Forschung und Technik, Band 1. 21. Auflage von *H. Ebert* und *E. Justi*-Braunschweig. VIII, 692 Seiten mit 420 Abb. (Stuttgart 1960, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft). Preis: geb. DM 46,60.

Lee, E. H.-Providence (Herausgeber): **Transactions of the Society of Rheology, Vol. 4.** 368 Seiten mit zahlr. Abb. und Tab. (New York 1960, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 10.—.

Patat, F.-München: **Zur Genesis von Enzymreaktionen** (Abhandlungen der Mainzer Akademie der Wissenschaften und der Literatur, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Jahrgang 1960, Nr. 5). 9 Seiten mit 3 Abb. und 1 Farbtafel (Mainz 1960, Verlag der Akademie der Wissenschaften und der Literatur). Preis: brosch. DM 1,60.

Rotta, Theodor, Chemische Fabrik-Mannheim: **Taschenkalender 1961.** 68 Seiten mit zahlr. Abb. und Tab. (Mannheim 1961, Th. Rotta). Ohne Preisangabe.

Terzaghi, K.-Winchester: **From Theory to Practice in Soil Mechanics** (Gesammelte Schriften) VIII, 425 Seiten mit zahlr. Abb. und Tab. (New York 1960, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 12.—.

Weissenberger, A.-Rochester: **Technique of Organic Chemistry, Vol. 1, Part 3.** S. 1799–2634 mit zahlr. Abb. und Tab. (New York 1960, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 24.50.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Gehatia, M. u. *L. Hübner* (Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ. Frankfurt a. M. u. Chemotherap. Forsch.-Inst. „Georg-Speyer-Haus", Frankfurt a. M.). **Vergleich zwischen der Svedberg-, der Maximalgradienten- und der Drei-Punkte-Methode zur Auswertung der mit Philpot-Svensson-Optik gewonnenen Kurven der Ultrazentrifuge.** (Z. Naturforschg. **15b**, 351–364, 1960.)

Rinderserumalbumin wurde bei seinem isoelektrischen Punkt gelöst und in einer Unterschichtungszelle ultrazentrifugiert. Die mit *Philpot-Svensson*-Optik und der Phasenplatte gewonnenen Sedimentationskurven wurden nach der *Svedberg*-Methode, nach der Maximalgradienten-Methode und nach der Drei-Punkt-Methode ausgewertet. Nach der *Svedberg*-Methode und nach der Maximalgradienten-Methode ergab sich der gleiche Wert für die Sedimentationskonstante, nach der Drei-Punkte-Methode war diese um etwa 11% größer. Letzteres wird auf einen möglichen systematischen Meßfehler zurückgeführt. Der mittlere Fehler der nach *Svedberg* bestimmten Sedimentationskonstante betrug $\pm$ 2,7%. Etwa sechsmal größer war der mittlere Fehler der Sedimentationskonstante bei der Maximalgradienten-Methode; er betrug $\pm$ 17% trotz annähernd gleicher Meßgenauigkeit. Demnach scheint es so, daß die neuen Methoden schärfere und eindeutigere Sedimentationskurven erfordern, als sie mit dem *Philpot-Svensson*-System bisher im allgemeinen erhalten werden können. Eine Ausnahme macht dabei die nach der Maximalgradientenmethode bestimmte Diffusionskonstante, deren mittlerer Fehler hier 1,5% betrug.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Helfferich, F. (California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Die Interdiffusion beim Ionenaustausch mit Gelen.** (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **55**, 157–158, 1958.)

Für den Fall der Interdiffusion von Ionen unterschiedlicher Beweglichkeit oder verschiedener Wertigkeit in einem Ionenaustauschergel wird gezeigt, daß die Stärke des Ionenaustausches und seine Halbwertszeit beträchtlich von denjenigen Werten differieren können, die nach jenen Theorien berechnet werden, die einen konstanten Interdiffusionskoeffizienten voraussetzen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Iso, K. (Dept. of. Chem., Coll. of General Educ. Tokyo Univ., Meguro-ku, Tokyo, Japan). **Bestimmung der Polydispersität aus Messungen der freien Diffusion durch Refraktometrie. Theorie und Praxis.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **81**, 698–701, 1960.)

Für ein System aus n Komponenten, in dem die maximale Höhe einer normierten Diffusionskurve sich in Beziehung setzen läßt zu den Diffusionskonstanten und Konzentrationen der Komponenten, wurde ein theoretischer Ausdruck entwickelt. Die Berechtigung dieses Ausdruckes ließ sich durch die experimentellen Daten für drei typische Zweikomponentensysteme demonstrieren: (a) Kaliumchlorid und Rohrzucker, (b) Rohrzucker und Dulcin, (c) Rinderserumalbumin und Rohrzucker (stets in wäßriger Lösung). Es ergab sich, daß die angegebene Formel sich zur Bestimmung der Polydispersität eines unbekannten Systems aus der Diffusionskurve eignet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jakubec, I. (Inst. f. pharm. Chem., Pharm. Fak., Brno, ČSR). **Papierchromatographie mit Einphasen-Systemen. 2. Mitt.: Einfluß von Elektrolytlösung auf einige chromatographisch wichtige Eigenschaften des Papiers.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **25**, 1736–1745, 1960.)

Bei der Chromatographie mit wäßrigen Elektrolytlösungen wurden der Einfluß von Elektrolyten auf das von der Papiereinheit bei der Sättigung aufgenommene Wasservolumen sowie auf das von ihr beim Entwickeln aufgesaugte Volumen des Systems untersucht. Dabei ergab sich die Feststellung, daß das durch das Papier aufgesaugte Volumen des Lösungsmittelsystems unter sonst gleichen Bedingungen vor allem durch das Anion des verwendeten Elektrolyten und dessen Konzentration beeinflußt wird. Durch Vergleich mit der Chromatographie mit umgekehrten Phasen ließ sich zeigen, daß die Unterschiede in der Quellung des Papiers nicht die Hauptursachen für das voneinander abweichende Verhalten der Substanzen beim Entwickeln mittels wäßriger Lösungen verschiedener Elektrolyte bilden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Marignan, R. u. *G. Crouzat-Reynes* (Fac. de Pharm., Univ. Montpellier, Frankreich). **Einige Bemerkungen über Bedeutung und Gültigkeit der Bestimmungsmethoden für die Diffusionskoeffizienten in Gelen und anderen Medien.** (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **55**, 149–151, 1958.)

Am Beispiele der Diffusion des mit ^{32}P markierten Ions HPO_4^{2-} aus wäßriger Lösung in Gelatinegel, das gewisse Ähnlichkeit mit Ionenaustauschersystemen zeigt, ließ sich nachweisen, daß gleiche Konzentration der HPO_4^{2-} in beiden Phasen als Anfangsbedingung nicht für eine exakte Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten genügt, da sich die Aktivität der Ionen bei der Gleichgewichtseinstellung veränderte. Diese Schwierigkeit trat nicht auf, wenn die Diffusion von einem Gel-Medium in ein zweites gleicher Art erfolgte. Bei sämtlichen Bestimmungen des Diffusionskoeffizienten ist es demnach notwendig, einen Gradienten des chemischen Potentials im System auszuschließen, was sich einmal erreichen läßt, wenn die in Kontakt zu bringenden Medien identische Zusammensetzung haben, bei mehrphasigen Systemen durch Abwarten der Gleichgewichtseinstellung. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Wittbecker, E. L. u. *P. W. Morgan* (Pioneering Res. Div., Text. Fibers Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Polykondensation an Grenzflächen. 1. Mitt.:** (J. Polymer Sci. **40**, 289–297, 1959.)

Als Polykondensation an Grenzflächen wird eine rasche irreversible Reaktion definiert, die an der Grenzfläche zwischen Wasser, das einen reaktionsfähigen Stoff enthält, und einem inerten, nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, welches die komplementäre Komponente enthält, stattfindet. Die Analogie zur *Schotten-Baumann*-Reaktion ist evident. Das Verfahren wurde zur Darstellung von Polyurethanen, Polyamiden, Polyharnstoffen, Polysulfonamiden und Polyphenylestern angewendet. Bei geeignet durchgeführter Rührung können in offenen Gefäßen bei Zimmertemperatur körnige oder pulverförmige Polykondensate mit hohem Molekulargewicht gebildet und innerhalb einiger Minuten isoliert werden. Die wichtigsten Versuchsvariablen bei der Grenzflächenpolykondensation werden diskutiert und die Laboratoriumsmethoden denen der Schmelzpolykondensation gegenübergestellt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Morgan, P. W. u. *S. L. Kwolek* (Pioneering Res. Div., Text. Fibers Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Polykondensation an Grenzflächen. 2. Mitt.: Grundlagen der Polymerbildung an flüssigen Grenzflächen.** (J. Polymer Sci. **40**, 299–327, 1959.)

Beim Zusammenbringen einer Lösung eines rasch reagierenden Dicarbonsäurehalogenids in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel mit einer wäßrigen Lösung eines Diamins ohne Rühren bildet sich an der Berührungsfläche sofort ein dünner Film eines Hochpolymers, welcher kontinuierlich von der Grenzfläche abgezogen werden kann. Diese recht anschauliche Demonstration einer Polymerbildung erlaubt eine genauere Analyse des Polymerisationsverlaufes. So wurde gefunden, daß sich die von Diaminen abgeleiteten Polymeren in der organischen Lösungsmittelphase bilden. Die Geschwindigkeit der Polymerbildung wird deshalb durch den Übergang des Diamins aus der Wasserphase bestimmt. Einige den Reaktionsablauf beeinflussende Variablen wurden untersucht. Empfindlichkeit des Polymeren gegenüber dem Lösungsmittel, Verteilungskoeffizienten der reagierenden Stoffe, ihre Konzentration, Polymerisationsdauer und der Zusatz von monofunktionellen Stoffen, Detergentien und Salzen. Die Bildung von Polyphenylestern wird kurz diskutiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Beaman, R. G., P. W. Morgan, C. R. Koller, E. L. Wittbecker u. *E. E. Magat*, (Pioneering Res. Div. and Nylon Res. Div., Text. Fibers Dept. E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Polykondensation an Grenzflächen. 3. Mitt.: Polyamide.** (J. Polymer Sci. **40**, 329–336, 1959.)

Es werden die experimentellen Unterlagen für die Polykondensation an Grenzflächen von dreizehn Polyamiden mit weitgehend verschiedenartiger Struktur mitgeteilt. Das Verfahren beruht auf der raschen und bei Zimmertemperatur in einem Zweiphasensystem verlaufenden Reaktion zwischen Diaminen und Säurechloriden zweibasischer Säuren. Es können aliphatische, alcyclische und aromatische Ausgangsstoffe, primäre und sekundäre Diamine sowie viele Stoffe mit anderen funktionellen Gruppen in gleicher Weise verwendet werden. Die Versuche zeigen eine Mannigfaltigkeit experimenteller Modifikationen und bilden einen Beleg für die Einfachheit, Schnelligkeit und breite Anwendbarkeit der Methode.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Katz, M. (Pioneering Res. Div., Text. Fibers Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Polykondensation an Grenzflächen. 4. Mitt.: Polyphthalamide.** (J. Polymer Sci. **40**, 337–342, 1959.)

Hochmolekulare Polyphthalamide mit Schmelzpunkten oberhalb 325° wurden durch Grenzflächenpolykondensation aus Piperazin, 2-Methylpiperazin und 2,5-Dimethylpiperazin dargestellt. Die Schmelztemperaturen und Zersetzungspunkte der Polyphthalamide, Polyisophthalamide und Polyterephthalamide der obengenannten Diamine wurden bestimmt. Aus primären Diaminen wurden lediglich niedrigmolekulare Polyphthalamide erhalten. Copolymere mit hohem Molekulargewicht wurden aus Piperazin und 2,5-Dimethylpiperazin und Phthaloylchlorid unter Zusatz wechselnder Mengen von Terephthaloylchlorid, Isophthaloylchlorid, Adipolychlorid oder Äthylen-bis-chlorformiat dargestellt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Shashoua, V. E. u. *W. M. Earechson* (Pioneering Res. Div., Text. Fibers, E. I. du Pont de Nemours, & Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Polykondensation an Grenzflächen. 5. Mitt.: Polyterephthalamide kurzkettiger aliphatischer primärer und sekundärer Amine.** (J. Polymer Sci. **40**, 343–358, 1959.)

Hochmolekulare Polyterephthalsäureamide wurden aus einer homologen Reihe von primären Diaminen durch das Grenzflächenpolykondensationsverfahren dargestellt. Es wurde gefunden, daß diese Polymeren extrem hoch schmelzen und schwer löslich sind. Fasern wurden nach dem Trockenspinnverfahren in Trifluoressigsäure erzeugt. Alle Polymere waren hochkristallin. Zum Vergleich mit diesen Polymeren aus primären Diaminen wurde eine Reihe von Hochpolymeren aus sekundären Aminen dargestellt. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Polymeren waren diese N-alkylierten Derivate sehr leicht löslich. Die Schmelzpunkte dieser Substanzen lagen um durchschnittlich 80° niedriger als die der entsprechenden Poly-

terephthalsäureamide aus primären Diaminen. Diese Ergebnisse lassen die Bedeutung der Wasserstoffbrücken für die Lage des Schmelzpunktes und die charakteristischen Löslichkeitseigenschaften der Polymeren erkennen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Stephens, C. W. (Pioneering Res. Div., Text. Fibers Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc., Wilmington, Del., USA.) **Polykondensationen an Grenzflächen. 6. Mitt.: Polyamide auf Basis 4,4′-Sulfonyldibenzoesäure.** (J. Polymer Sci. **40**, 359 bis 366, 1959.)

Es wird über die Darstellung von elf Polyamiden auf Basis von 4,4′-Sulfonyldibenzoesäure durch Grenzflächenpolykondensation unter Benutzung von aliphatischen und alicyclischen Diaminen berichtet. Die Schmelzpunkte der aus aliphatischen Diaminen dargestellten Polyamide nahmen mit zunehmender Kettenlänge und Kettenverzweigung der Diamine ab. Cyclische sekundäre Diamine ergaben trotz des Fehlens von Wasserstoffbrücken höher schmelzende Polyamide geradkettiger Diamine. Die Löslichkeit nahm, außer bei den Polyamiden, die mit cyclischen Diaminen hergestellt worden waren, mit steigendem Schmelzpunkt ab. Fasereigenschaften der zu Fasern versponnenen Polymeren werden mitgeteilt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Wittbecker, E. L. u. *M. Katz* (Pioneering Res. Div., Text. Fibers Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Polykondensation an Grenzflächen. 7. Mitt.: Polyurethane.** (J. Polymer Sci. **40**, 367–375, 1959.)

Die Grenzflächenpolykondensation von Diaminen mit Bis-chlorameisensäureestern wurde zur Darstellung einer großen Mannigfaltigkeit von hochmolekularen Polyurethanen verwendet, von denen viele nicht nach dem Diisocyanat-Glykoladditionsverfahren synthetisiert werden können. Fast alle Diamintypen wurden mit aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Bis-chlorameisensäureestern zur Reaktion gebracht. Von besonderem Interesse waren die über 200° schmelzenden Polymeren. Es wurde gefunden, daß die Reinheit der Reaktionspartner und der Typ des organischen Lösungsmittels, das als Säureacceptor und Dispersionsmedium fungiert, die wichtigsten Variablen sind, die auf das Molekulargewicht der Polyurethane Einfluß haben. *H. Diener* (Frankfurt. a M.)

Schaefgen, J. R., F. H. Koontz u. *R. F. Tietz* (Pioneering Res. Div., Text. Fibers Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Del., USA). **Polykondensation an Grenzflächen. 8. Mitt.: Anwendung von Monomeren des Typs A-B.** (J. Polymer Sci. **40**, 377–387, 1959.)

Es wird die Anwendung der Grenzflächenpolkondensation zur Darstellung mehrerer Polyurethane und Polyamide aus Monomeren vom A-B-Typ beschrieben. Die Monomere sind Salze von Aminoalkylchloroformiaten bzw. Aminosäure-chloriden. Die Unterschiede gegenüber dem Verfahren und dem Mechanismus bei der Grenzflächenpolykondensation vom A-A- plus B-B-Typus werden diskutiert. Einige neue Polymere, die Ringe enthalten, wurden synthetisiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Sundet, S. A., W. A. Murphy u. *S. B. Speck* (Pioneering Res. Div., Text. Fibers Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Polykondensation an Grenzflächen. 9. Mitt.: Polysulfonamide.** (J. Polymer Sci. **40**, 389–397, 1959.)

Bei Zimmertemperatur werden Polysulfonamide von hohem Molekulargewicht rasch gebildet, wenn man eine Lösung eines Disulfonchlorids in einem organischen Lösungsmittel in eine wäßrige Diaminlösung einemulgiert, die einen Säureacceptor enthält. Aliphatische Diamine als Ausgangsprodukte liefern nur hochmolekulare Produkte, während aromatische Diamine nur niedermolekulare Polymere liefern. Alle Ausgangsprodukte müssen sehr rein sein. Die am besten geeigneten organischen Lösungsmittel sind Methylenchlorid oder Chloroform. Einen wesentlichen Einfluß auf die Reaktion haben p_H und Ionenstärke in der wäßrigen Phase sowie die Molarität der Komponenten und die Wahl des Säureacceptors.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Eareckson, W. M. (Pioneering Res. Div., Text. Fibers Dept. E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Polykondensation an Grenzflächen. 10. Mitt.: Polyphenylester.** (J. Polymer Sci. **40**, 399–406, 1959.)

Polyphenylester können in einfacher und reproduzierbarer Weise durch Mischen einer wässerigen Lösung von Natriumbisphenolat, die ein Dispersionsmittel enthält, mit einer Lösung eines Dicarbonsäurechlorides in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel in einem Mixer dargestellt werden. Das organische Lösungsmittel soll möglichst ein Lösungs- oder Quellungsmittel für das dargestellte Polymer sein. Bisphenole mit negativen Substituenten bilden infolge der verringerten Basizität des Phenoxydions kaum hochmolekulare Polymere.

Eine Reihe von Copolymeren wurde dargestellt und ihre physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Glasumwandlungstemperatur, Löslichkeit und Viskositätszahl gemessen. Alle dargestellten Polymeren schmelzen oberhalb 225° und besitzen Glasumwandlungstemperaturen oberhalb 180°.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Lyman, D. L. u. *S. L. Jung* (Pioneering Res. Div., Text. Fiber Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA.) **Polykondensation an Grenzflächen. 11. Mitt.: Geordnete Copolymere.** (J. Polymer Sci. **40**, 407–418, 1959.)

Durch Grenzflächenpolykondensation wurde aus 1,4-Piperazindicarbonylchlorid und Hexamethylendiamin ein alternierender Copolyharnstoff hergestellt. Ein solches Produkt besitzt eine ausgeprägtere Kristallinität und eine schlechtere Löslichkeit als ein statistisches Copolymer entsprechender Zusammensetzung. Ebenso wurde eine Reihe von Copolyurethanen, deren Ordnungsgrad durch die Reaktionsbedingungen gesteuert wurde, synthetisiert. Als Beweis für die geforderten Strukturen wird die Richtungskristallinität oder Gitterordnung, wie sie sich aus Röntgendiagrammen ergibt, herangezogen. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

e) Mineralogie und Kristallographie

Uhara, I., M. Okada u. *S. Asano* (Chem. Dept., Fac. of Sci., Kobe Univ., Higashinada-ku, Kobe, Japan). **Kristallkerne. 1. Mitt.: Auslösung des Kristallwachstums durch mechanische Spannung im Kristall.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 1235–1238, 1959.)

Für einige Substanzen, wie z. B. für

$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ usw.,

ist das Kristallwachstum nur bei mechanischer Spannung im Kristallkeim möglich. Durch Messung der Geschwindigkeit des Kristallwachstums auf verschiedenen Keimen nach mechanischer oder thermischer Vorbehandlung wurde die Aktivität des Keims untersucht. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die für das Kristallwachstum verantwortlichen Kristallfehler die Ausgangspunkte für Verschiebungen auf der Kristallfläche bilden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Eagle, H. und *K. A. Piez* (National Inst. of Health, Bethesda, Md., USA). **Das Nutzbarmachen von Proteinen durch kultivierte menschliche Zellen.** (J. Biol. Chem. **235**, 1095–1097, 1960.)

HeLa-Zellkulturen, die in einem Medium wachsen, das ^{14}C-markiertes Serumprotein oder nichtdialysierbare Extrakte von ^{14}C-markierten Zellen enthält, verwenden zur Proteinsynthese höchstens 3–6% aus dem Protein der Nährflüssigkeit. In der Diskussion wird hervorgehoben, daß auch dieser Wert wahrscheinlich noch zu hoch ist, da mehrere Möglichkeiten bestehen, daß das Zellprotein aus dem Nährmedium markiertes Protein aufnimmt, ohne daß das Protein tatsächlich zur Synthese verwendet wird. *R. Hähnel* (Offenbach a. M.)

Engler, R. und *G. Schramm* (Max-Planck-Inst. für Virusforschg., Tübingen). **Die Bildung der infektiösen Ribonucleinsäure während der Vermehrung des Tabakmosaikvirus.** (Z. Naturforschg. **15 b**, 38–45, 1960.)

Nicotiana tabacum-Pflanzen (Var. Samsun) wurden infiziert mit Tabakmosaikvirus und bei konst. Temperatur zwischen 23–27° und bei konst. Belichtung gehalten. Die Viruskonzentration wurde durch den biologischen Test an Nicotiana glutinosa bestimmt. Ein Anstieg der Viruskonzentration war 20–30 Stunden nach Infektion zu verzeichnen. Diese Latenzzeit ist kürzer bei Infektion mit Virus-Ribonucleinsäure, da wahrscheinlich die Ribonucleinsäure erst aus dem Tabakmosaikvirus in Freiheit gesetzt werden muß, bevor die Vermehrung beginnen kann. Ferner konnte nachgewiesen werden, daß vor der Bildung des kompletten Virus die Ribonucleinsäure gebildet wird. Infektiöse Ribonucleinsäure wurde gemessen durch Herauslösen mit Phenol. Die im Virus gebundene Nucleinsäure wurde bestimmt nach Abbau der freien Ribonucleinsäure durch Inkubation bei 37° und nachfolgender Phenolextraktion. Der Betrag der freien Ribonucleinsäure erreicht 40 Stunden nach der Infektion das Maximum und sinkt mit steigender Viruskonzentration. Folgendes vorläufiges Bild der Tabakmosaikvirus-Synthese entstand: Nach dem Eindringen des Tabakmosaikteilchens in die Zelle wird die Proteinhülle abgestreift. Die freigesetzte Ribonucleinsäure beginnt vermutlich im Zellkern sich zu vermehren. Die gebildete Ribonucleinsäure tritt aus dem Zellkern aus und induziert im Cytoplasma die Synthese des spezifischen Proteins. Jeweils etwa 2000 gebildete Peptidmoleküle vereinigen sich mit einem Molekül der freien Ribonucleinsäure zum vollständigen Virusteilchen.

E. Hähnel (Offenbach a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Eda, K. (Dept. of Physics and Chem., Gakushuin-Univ., Toshima-ku, Tokyo, Japan). **Struktur adsorbierter Schichten an der Grenzfläche Quecksilber / Lösung grenzflächenaktiver Substanzen. 7. Mitt.: Einflüsse verschiedener Kationen auf die adsorbierte Schicht von Alkylsulfat-Ionen.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **81**, 689–692, 1960.)

Bestimmt wurden die Differentialkapazitäten der elektrischen Doppelschicht zwischen Quecksilber und wäßrigen Lösungen von Natrium-Alkyl-(C_8, C_{10}, C_{13})-sulfaten mit Überschuß an Lithiumsulfat, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat oder Aluminiumsulfat mittels der Methode der Impedanz-Brücke. Diejenigen Konzentrationen der Zusätze an anorganischen Salzen, die notwendig sind, um die kathodische Resorptionsspitze der Decylsulfat-Ionen in zwei Spitzen aufzuspalten, nehmen zu in der Reihenfolge $[Li_2SO_4] > [Na_2SO_4] > [K_2SO_4]$. Diese Ergebnisse lassen das Vorliegen einer engen Beziehung zwischen der Hydratation der Ionen und ihrem Abschirmungsvermögen für Ladungen oder ihrem Vermögen zur Ionenpaarbildung gegenüber der Sulfatgruppe in der adsorbierten monomolekularen Schicht vermuten. In den Fällen von Magnesium- oder Aluminiumsulfat tritt der Höcker der Desorptionsspitze bei seiner unteren Konzentration auf. Bei hohen Konzentrationen nimmt die Höhe der Desorptionsspitze stufenweise ab, jedoch tritt die Aufspaltung bei 30° nicht unterhalb des nahezu gesättigten Zustandes auf.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Eda, K. (Dept. of Physics and Chem., Gakushuin Univ., Toshima-ku, Tokyo, Japan). **Struktur adsorbierter Schichten an der Grenzfläche Quecksilber / Lösung grenzflächenaktiver Substanzen. 8. Mitt.: Struktur absorbierter Schichten von stark ionisierenden Kationenseifen.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **81**, 875–879, 1960.)

Durch die Impedanz-Brückenmethode wurden die Differentialkapazitäten der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche Quecksilber/wäßrige Lösung von Kationenseifen, wie Dodecylpyridiniumchlorid (DPC) und Dodecyltrimethylammoniumchlorid (DTAC) bestimmt. Natriumchlorid oder Natriumsulfat fanden dabei als Trägerelektrolyt Verwendung. Aus dem Verlauf der die Differentialkapazität in Abhängigkeit von der Spannung wiedergebenden Kurven wurden zwei wesentliche Tatsachen ermittelt: (1) Bei der anodischen Polarisation treten der Schnittpunkt oder die Desorptionsspitzen bei geringen Konzentrationen der grenzflächenaktiven Substanzen DPC oder DTAC auf. Im Falle von NaCl als Trägerelektrolyt ließ sich zeigen, daß der Schnittpunkt eine zwangsweise Folge der Desorptionsspitze ist. (2) Die kathodische Polarisation hat ihr Minimum bei der Zwischenkonzentration $5 \cdot 10^{-5}$ n von DPC. Bei höherer Konzentration steigt die Kapazität mit dem Konzentrationsanstieg. Die Diskussion dieses Verhaltens vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus läßt einen Anstieg des Oberflächenüberschusses mit der Zunahme der negativen Polarisation vermuten. Wahrscheinlich ist ein Teil der adsorbierten Ionen mit den Köpfen gegen Quecksilber orientiert. was sich aus der Doppelschichtadsorption ergibt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Miyata, K. u. *T. Kuwahara* (Osaka Industr. Res. Inst., The Agency of Industrial Science and Technology, Ooyodo-ku, Osaka, Japan). **Adsorption von Wasserdampf an feingepulvertem Siliciumdioxyd.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **81**, 353–356, 1960.)

Zur Aufklärung des Unterschiedes im Adsorptionsvermögen für Wasser zwischen feingepulvertem, auf nassem und solchem auf trockenem Wege hergestellten SiO_2 wurde durch Aufnahme der Adsorptionsisothermen und Bestimmung der Adsorptionswärmen für Wasserdampf sowie durch Aufnahme der Dehydratationskurve des auf feuchtem Wege hergestellten Präparates untersucht. Dabei ergab sich, daß 5 $Å^2$ je Silanol-Gruppe in der Oberfläche des auf nassem Wege hergestellten SiO_2 besetzt werden, 60 $Å^2$ dagegen bei dem auf trockenem Wege hergestellten Präparat. Daraus wird geschlossen, daß der Unterschied im Adsorptionsvermögen von Wasser zwischen beiden Präparaten durch den Unterschied in den Konzentrationen der Silanolgruppen in den Oberflächen der Teilchen bestimmt ist, ferner, daß Wasser durch die Oberflächen-Silanol-Gruppen selektiv adsorbiert wird. Wird auf nassem Wege hergestelltes SiO_2 bei 900° im Vakuum gehalten, so gewinnt es damit die gleiche Konzentration der Silanolgruppen wie in dem auf trockenem Wege hergestellten Präparat. Die Verteilungskurve für die Teilchengrößen wurde aus der sich zwischen der Adsorptions- und der Desorptionsisotherme des fein gepulverten SiO_2 ergebenden Hysterese ermittelt. Die innere Oberfläche wurde zu 204 m^2/g ermittelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Šišková, M. u. *E. Erdös* (Inst. f. physikal.Chem., T. H. f. Chem., Praha, ČSR u. Inst. f. physikal. Chem., Czech.-Slov. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Adsorption aus Lösungen der Nichtelektrolyte an festen Adsorbentien. 1. Mitt.: Allgemeine Beziehungen und einfachstes Modell.** (Coll. Czech-Slov. Chem. Commun. **25**, 1729–1735, 1960.)

Eine allgemein gültige Beziehung für die Adsorption aus binären Lösungen an einem festen Adsorbens wurde aus thermodynamischen Beziehungen für das Gleichgewicht in einem der Einwirkung eines Kraftfeldes ausgesetzten System abgeleitet. Durch bestimmte Voraussetzungen über das Kraftfeld des Adsorbens und über das Verhalten von Lösungen in der adsorbierten Schicht konnte diese Gleichung vereinfacht werden. Ferner wurde ermittelt, welche Form der Adsorptionsisotherme dem einfachsten Modell des Adsorptionssystems entspricht. *E. Ühlein* (Frankfurt a.M.)

Turuizumi, A. (Nagoya Municipal Industr. Res. Inst., Atsuta-ku, Nagoya, Japan). **Untersuchungen über die Porenstruktur von Aktivkohlen. 7. Mitt.: Adsorption von n-Monocarboxylsäure-Dampf. 2. Teil.** (J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 1224 bis 1227, 1959.)

(Teil 1 vgl. Ref. Bd. **170**, S. 76.)

Die Adsorption von n-Monocarboxylsäuren, Benzol und n-Heptan aus der Dampfphase auf Zuckerkohle und gereinigtem Silica-Gel wurde untersucht. Dies erfolgte in der Erwartung, daß diese Adsorbentien, deren Porenstruktur äußerst große Unterschiede zeigt, charakteristisches Verhalten in der Adsorption aufweisen. Eine neue Größe, der Siebkoeffizient, wird vorgeschlagen, der die selektive Fähigkeit eines Adsorbens bei der physikalischen Adsorption ausdrücken soll. Er ergibt sich aus der Betrachtung der Beziehungen zwischen der Porenstruktur des Adsorbens und der Gleichgewichtsadsorption, ebenso wie zwischen dem Querschnitt eines Adsorbat-Moleküls und dem Kapillarenradius des Adsorbens.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Pravdić, V. u. *M. Mirnik* (Inst. „Ruđer Bošković"; Lab. of physic. Chem., Fac. of Sci., Univ., Zagreb, Kroatien, Jugoslawien). **Elektrokinetische Untersuchungen in dispersen Systemen. 4. Mitt.: Der Einfluß grenzflächenaktiver Substanzen auf das elektrokinetische Potential von AgJ-Niederschlägen.** (Croat. chem. acta **32**, 1–10, 1960.)

Der Einfluß ionogener grenzflächenaktiver Substanzen, wie einiger aliphatischer Amine und Säuren mit gerader Kette auf das ζ-Potential von AgJ-Niederschlägen wurde untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die Ionen der grenzflächenaktiven Substanzen nur einen verhältnismäßig geringen Konzentrationsbereich des ζ-Potentials beeinflussen können. Dieses Gebiet ist unabhängig vom pI-Wert der Lösung. In dem Falle, daß das Ladungsvorzeichen des grenzflächenaktiven Ions das gleiche ist wie das des ursprünglichen Niederschlages, ergibt sich kein deutlicher Einfluß auf das ζ-Potential. Gleichgültig, ob das Vorzeichen des ζ-Potentials durch die Aktivität der in der Lösung vorliegenden Ionen oder durch die Konzentration der grenzflächenaktiven Substanzen bestimmt ist, die Größe des ζ-Potentials ist in jedem Falle durch Ladungsvorzeichen und Konzentration der Gegenionen allein bestimmt. Die gesamte Potentialdifferenz und das ζ-Potential ergeben sich jedenfalls durch zwei verschiedene voneinander unabhängige Prozesse. *E. Ühlein* (Frankfurt a.M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Noninski, C. I. **Liesegangsche Ringe bei Fällung von Alkaloiden mit Pikrinsäure.** (Chimija i Indusrija [bulg.] **30**, Nr. 5, 144–145, 1958.)

Es wird über die Bildung von *Liesegang*schen Ringen durch periodische Fällung bei der Umsetzung von organischen Stoffen mit anorganischen sowie von Pikrinsäure mit den Alkaloiden Chinin (I) und Kodein (II) berichtet. Im Falle (I) ist der Niederschlag amorph, im Falle (II) ist der kristalline Charakter des Niederschlages deutlich ausgeprägt, und die *Liesegang*schen Ringe stellen eine Schicht Kristalle von verschiedener Menge und ungefähr gleichen Dimensionen dar. Sie entstehen infolge einer periodischen Änderung, die durch die wahrscheinliche Bildung von Kristallkeimen oder Aggregaten von kolloidalen Teilchen erklärt werden kann. *A. Stoimenoff* (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

Krasikov, P. N. u. *G. A. Cikirova.* **Einfluß von Ammoniumchloridbeimischung auf die Beständigkeit des wäßrigen Nebels.** (Tr. Gl. geofiz. observ. Lieferung **82**, 41–44, 1958.)

In einer Kammer mit 110 m^3 Rauminhalt wird wäßriger Nebel mit ca. 4 g/m^3 Wassergehalt und 0–40 γ Tropfengröße aus Wasserdampf auf dem Kondensationswege erhalten. In die Kammer führt man vor oder nach der Nebelbildung Aerosol, das durch Eindampfen von NH_4Cl (I) gebildet wird,

ein, und nach der Änderung der Trübung des Nebels wird der Einfluß des Ammoniumchloridaerosols auf seine Beständigkeit untersucht. Die Trübung des Nebels fällt ohne Zusatz von Ammoniumchloridaerosol nach 50 min praktisch auf Null ab, während bei Zusatz vom 4,5 mg Ammoniumchloridaerosol auf 1 m^3 hierfür ca. 160 min notwendig sind, wobei die Reihenfolge der Einführung des Aerosols keine wesentliche Bedeutung hat. Die Messung der Tropfengröße zeigte, daß die Dispersität des Nebels bei Einführung des Aerosols ein wenig erhöht wird.

A. Stoimenoff (Frankfurt a. M.)

Šubart, F. (Militär.-Akad. „*A. Zápotócký*", Brno, ČSR). **Analyse einiger Kriterien für den Vergleich der Eigenschaften von Aerosolen.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **25**, 1961–1965, 1960.)

Einige Kriterien für den Vergleich von Aerosolen werden angeführt und die auf verschiedene Weisen definierten mittleren Partikelgrößen miteinander verglichen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Kondo, T. u. *K. Meguro* (Nezu Chem. Lab., Musashi Univ., Nerima-ku, Tokyo, Japan). **Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit zwischen anionischen und kationischen grenzflächenaktiven Substanzen.** (J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **81**, 1047–1049, 1960.)

Die Reihenfolge der anionischen grenzflächenaktiven Substanzen mit verschiedenen Gegenionen hinsichtlich der Größe ihrer elektrischen Leitfähigkeit bleibt unverändert, während die Reihenfolge der kationischen grenzflächenaktiven Substanzen umgekehrt wird, wenn die Messungen ober- oder unterhalb ihrer kritischen Konzentration der Micellenbildung ausgeführt werden. Zur Erklärung dieser Tatsachen werden Beweglichkeit und Menge der fixierten Gegenionen an der Micellenoberfläche berücksichtigt. Bei der Bestimmung der Menge der fixierten Ionen wurden zwei Arten der Wechselwirkung berücksichtigt: einmal diejenige zwischen den Ionen der Micellen und den Dipolen, die in den Gegenionen durch die Micellionen induziert werden, ferner die *Coulomb*sche Wechselwirkung zwischen Micellionen und Gegenionen. Man fand, daß die Wechselwirkung zwischen den Micellionen und den Dipolen nicht zu vernachlässigen ist im Falle der kationischen grenzflächenaktiven Substanzen wegen der großen Polarisierbarkeit der Gegen-Anionen, außerdem, daß die Menge der fixierten Gegenionen ansteigt, wenn die Wechselwirkung zwischen Ionen und Dipolen stärker wird. Es wird deshalb geschlossen, daß die elektrische Leitfähigkeit der Anionenseifen mit demselben grenzflächenaktiven Ion in der Hauptsache durch die Beweglichkeit der Gegenionen bestimmt ist, während diejenige der Kationenseifen von der Menge der Gegenionen abhängt, die frei von der Micelle sind. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle

Algie, J. E., J. G. Downes u. *B. H. Mackay* (C.S.I.R.O. Wool Res. Labors., Div. of Textile Physics, Ryde, N. W. S., Australien). **Elektrische Leitfähigkeit in Keratin.** (Textile Res. J. **30**, 432 bis 434, 1960.)

Nach einer plötzlichen Erhöhung des Feuchtigkeitsgehaltes von Keratin nimmt die elektrische Leitfähigkeit nur allmählich zu, was die Annahme nahe legt, daß sich unter der Einwirkung des erhöhten Wassergehaltes erst langsam ein Netz von Wasserstoffbrücken ausbilden muß, bevor eine die Leitfähigkeit erhöhende Protonenwanderung im elektrischen Feld möglich ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Ames, B. N. und *D. T. Dubin* (Bethesda, Md., USA, Nat. Inst. of Health). **Die Rolle von Polyaminen bei der Neutralisation der Desoxyribonucleinsäure von Bakteriophagen.** (J. Biol. Chem. **235**, 769–775, 1960.)

Die Polyamin-Kationen $Putrescin^{2+}$, $Spermidin^{3+}$ sowie Mg^{2+}-Ionen neutralisieren die negativ geladenen Phosphatgruppen der Desoxyribonucleinsäure (DNS) der T4-Bakteriophagen (Wirtsbakterium Escherichia coli B). Die Art und die Menge der Kationen hängt sowohl von der Zusammensetzung des Kationen-Pools des Wirtsbakteriums während der Phagensynthese als auch von der Affinität der verschiedenen Kationen zu der Phagen-DNS ab. Die Bedeutung der Polyamine scheint nur in einer unspezifischen Neutralisation der DNS der Phagen zu liegen. Die Abwesenheit von Polyaminen in bestimmten Escherichia-coli- und Salmonellatyphimurium-Phagen hängt mit ihrer Permeabilität gegenüber Kationen zusammen. Wahrscheinlich wurden die Polyamine während der Reinigung der Phagen durch andere Kationen ersetzt. In Tabakmosaikvirus, Poliovirus, Gurkenvirus, Tomatenvirus konnten keine Polyamine nachgewiesen werden.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Davies, M. C. und *M. E. Englert* (Pearl River, N. Y., USA). **Physikalische Eigenschaften von hochgereinigtem menschlichem Plasminogen.** (J. Biol. Chem. **235**, 1011–1013, 1960.)

Das chromatographisch gereinigte Plasminogen (siehe übernächstes Referat) wurde physikalisch untersucht. Folgende Konstanten wurden ermittelt: Sedimentationskonstante $S_{20,w}$ 4,30 *Svedberg*-Einheiten, Diffusionskonstante $D_{20,w}$ $4{,}31 \cdot 10^{-7}\,cm^2\,sec^{-1}$, partielles spezifisches Volumen 0,71 $cm^3\,g^{-1}$, Viskositätszahl 0,08, elektrophoretische Beweglichkeit bei p_H 2,90 6,6 $cm^2\,volt^{-1}\,sec^{-1}$, bei p_H 4,95 2,0. Aus den Daten ergibt sich ein Molekulargewicht von 83000 und ein Achsenverhältnis 9 : 16 für ein nicht hydratisiertes gestrecktes Ellipsoid bzw. 16 : 22 für ein nicht hydratisiertes abgeplattetes Ellipsoid. – Aus den Ergebnissen geht hervor, daß das chromatographisch gereinigte Plasminogen einen hohen Reinheitsgrad besitzt.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Gordon, M. P., B. Singer und *H. Fraenkel-Conrat* (Univ. of California, Berkeley, Calif., USA). **Die terminalen Phosphatgruppen von Tabakmosaikvirus.** (J. biol. Chem. **235**, 1014–1018, 1960.)

Die Zahl und die Natur der terminalen Phosphatgruppen von Tabakmosaikvirus-Ribonucleinsäure (TMV–RNA) wurden untersucht. Zu diesem Zwecke wurden ^{32}P-markiertes TMV und markierte TMV–RNA hergestellt. Die Aktivität des Materials war so groß, daß die Freisetzung von 0,01% des Phosphors (entsprechend einem Nucleotid von 10000) aus weniger als 1 mg RNA bestimmt werden konnte. Die enzymatische Hydrolyse wurde mit chromatographisch gereinigter Phosphomono-

esterase durchgeführt. Elektrophorese in Ammoniumcarbonatpuffer bei p_H 9,2 erlaubte die Abtrennung des abgespaltenen anorganischen Phosphates und dessen quantitative Bestimmung. – Unter dem Einfluß von Phosphomonoesterase wird aus TMV–RNA ein anorganisches Phosphat aus 3000 bis 5000 Nucleotiden abgespalten. Daraus wird geschlossen, daß jedes intakte RNA-Molekül mit etwa 6500 Nucleotiden höchstens eine terminale Phosphatgruppe enthält.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Hagan, J. J., F. B. Ablondi, E. C. De Renzo (Pearl River, N. Y., USA). **Reinigung und biochemische Eigenschaften von menschlichem Plasminogen.** (J. Biol. Chem. **235**, 1005–1010, 1960.)

Nach der Methode von *Kline* hergestelltes menschliches Plasminogen wurde an Carboxymethylcellulose-Säulen chromatographiert. Es konnten Fraktionen mit einem 4-fach höheren Proaktivatorgehalt gewonnen werden. Das Verhältnis der Proaktivator-Aktivität zum Streptokinase-aktivierbaren Plasminogen ist in dem gereinigten Präparat das gleiche wie im rohen Plasminogen. Das chromatographisch gereinigte Plasminogen besteht aus mindestens zwei Antigenkomponenten (immunchemische Gel-Diffusionstechnik). Auch die am weitesten gereinigten Plasminogenpräparate zeigen noch geringe Plasminaktivität. Die Ergebnisse stützen die Hypothese, daß Proaktivator und Plasminogen identisch sind. *R. Hähnel* (Offenbach a. M.)

Hartley, R. W., jr. u. *D. F. Waugh* (Cambridge, Mass., USA., Inst. of Technol.). **Löslichkeit, Denaturierung und Heterogenität von Rinder-Fibrinogen.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 978–986, 1960.)

Das Löslichkeitsverhalten und die Kinetik der Denaturierung von nativem Rinder-Fibrinogen wurden bei p_H-Werten in der Nähe des isoionischen Bereiches untersucht. – Das Rinder-Fibrinogen verhält sich gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln im isoionischen Bereich nicht wie ein einheitlicher Stoff. Es konnten auf Grund von Löslichkeitsunterschieden verschiedene Fraktionen erhalten werden, die ihr unterschiedliches Verhalten auch nach eingreifenderen Behandlungen beibehalten. Auch das Verhalten des Rinder-Fibrinogens bei der Denaturierung deutet auf heterogene Strukturen hin. Es wird zwischen zwei verschiedenen Typen der Denaturierungsreaktion unterschieden: Die „schnellen Denaturierungs-Reaktionen" (*FR*) sind bei jedem p_H-Wert unterhalb des niedrigsten Denaturierungs-p_H-Wertes völlig reversibel, vorausgesetzt, daß die betreffenden Moleküle in Lösung bleiben. Die *FR* führen bei niedrigeren p_H-Werten zu stärkerer Unlöslichkeit als die „langsamen" Denaturierungsreaktionen (*SR*). Die *SR* erfordern auch bei nur teilweiser Reversibilität eine längere Behandlung bei p_H-Werten zwischen dem Denaturierungs-p_H und p_H 8,0. Bei dieser Behandlung entstehen verschiedene Produkte, die z. T. gerinnbar sind, aber eine herabgesetzte Löslichkeit in der Nähe des isoelektrischen Bereiches haben, z. T. löslich sind, aber nicht gerinnbar. – Nach Ablauf der *FR* (p_H 6,5) ist das gesamte Produkt unlöslich. Mit steigendem p_H-Wert steigt die Menge des Proteins, das in Lösung bleibt (F_s), bis bei p_H ca. 8,0 alles löslich ist. In diesem Bereich ist F_s bei jedem p_H-Wert unabhängig vom Sättigungskörper. – Bezüglich weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. – Es wird besonders darauf hingewiesen, daß die beobachtete Heterogenität des Fibrinogens nicht auf die Gerinnung des Fibrinogens zurückzuführen ist.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Hirs, C. H. W. (Rockefeller Inst., New York, N. Y., USA). **Untersuchungen über die Struktur der Ribonuclease. Enzymatische Hydrolyse der vier großen, bei der tryptischen Hydrolyse des oxydierten Proteins gebildeten Peptide.** (J. Biol. Chem. **235**, 625–632, 1960.)

Die vier größten Peptide des tryptischen Hydrolysats von Perameisensäure-oxydierter Ribonuclease, 0-Typ 2, 4, 9, 16 wurden mit Chymotrypsin weiter hydrolysiert. Es wird über die Ergebnisse der enzymatischen Hydrolyse und über die Darstellung von Milligrammengen gereinigter Peptide aus dem Hydrolysat berichtet. Die bei der Hydrolyse entstehenden Peptide wurden an Dowex-50-X2-Säulen getrennt und ihre Aminosäurezusammensetzung quantitativ ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die auf Grund der Aminosäurezusammensetzung der Peptide des tryptischen, chymotryptischen und peptischen Hydrolysats für das oxydierte Protein vorgeschlagene teilweise Strukturformel.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Hirs, C. H. W., S. Moore und *W. H. Stein* (Upton, Brookhaven Nat. Lab. und New York, N. Y., Rockefeller Inst., USA). **Die Sequenz der Aminosäurereste in Perameisensäure-oxydierter Ribonuclease.** (J. Biol. Chem. **235**, 633–647, 1960.)

Die Aminosäurefolge von 24 Peptiden, die aus enzymatischen Hydrolysaten von oxydierter (Perameisensäure) Ribonuclease dargestellt wurden (s. vorstehendes Referat), wurde ermittelt. Zur Aufklärung der Aminosäurefolge wurde der stufenweise Abbau mit Phenylisothiocyanat nach *Edman* angewendet, zur Endgruppenbestimmung die Dinitrophenylmethode nach *Sanger* und die Hydrazinolyse nach *Akabori*. Zur Klärung spezieller Fragen wurde auch die Einwirkung von Carboxypeptidase und Leucinaminopeptidase auf die Peptide untersucht. Von jeder Abbaustufe wurden quantitative Aminosäurebestimmungen durchgeführt. – Auf Grund der Ergebnisse konnte die vollständige Aminosäurefolge von 124 Aminosäureresten in oxydierter Rinderpankreas-Ribonuclease ermittelt werden.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Kessler, A., H. Rosen u. *S. M. Levenson* (Walter Reed Army Med. Center, Washington, D. C., USA). **Chromatographische Fraktionierung von säuregelöstem Kollagen der Rattenschwanzsehne.** (J. Biol. Chem. **235**, 989–994, 1960.)

Kollagen von der Sehne des Rattenschwanzes wurde bei 3° und 20°–24° in Essigsäure 0,005 m bis 1,0 m gelöst und die entstandenen Lösungen bei 40° an Carboxymethylcellulose-Säulen chromatographiert. Zur Elution wurde 0,05 m NaH_2PO_4 mit 0,05 m NaCl (ansteigend auf 0,14 m NaCl) verwendet. Es ließen sich in jedem Falle 4 Komponenten abtrennen, deren Verhältnis zueinander von der Essigsäurekonzentration abhing. Bei Konzentrationen unter 0,25 m Essigsäure ist der erste Gipfel niedrig und enthält wahrscheinlich niedrigmolekulare Peptide mit geringem Oxyprolingehalt. Mit steigender Säurekonzentration vergrößert sich der erste Gipfel und enthält hochmolekulares Material.

Die drei anderen Gipfel werden mit steigender Säurekonzentration kleiner; sie enthalten hochmolekulare Fraktionen. Die relativen Mengen dieser drei Fraktionen verändern sich dabei nur wenig. Die Entstehung der Fraktionen aus dem nativen Kollagen wird diskutiert.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Levitt, M. u. *H. S. Rhinesmith* (Meadville, Pa., USA, Carnegie Lab. of Chem., Allegheny Coll.). **Quantitative Untersuchung über die Zahl der N-terminalen Aminosäurenreste und die Zahl und Art der N-terminalen Peptide im Pferdehämoglobin.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 975–977, 1960.)

Unter Zugrundelegung eines Molekulargewichtes von 68000 fanden die Verfasser im Pferdehämoglobin vier N-terminale Valinreste pro Molekül. Nach 15minutiger Hydrolyse von Pferde-Dinitrophenyl-Hämoglobin in kochender 6 n HCl konnten folgende Peptide isoliert werden: DNP-Val-Leu, DNP-Val-Glu, DNP-Val-Glu-Leu. Aus den Befunden ergibt sich, daß die α-Ketten die N-terminale Sequenz Val-Leu und die β-Ketten die N-terminale Sequenz Val-Glu-Leu aufweisen. 95% des N-terminalen Valins beider Ketten werden als Valylpeptide bei saurer Hydrolyse bereits in 15 Minuten freigesetzt.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Murayama, M. (Natl. Inst. of Arthritis and Metabol. Diseases, Bethesda, Md., USA). **Die Bindungskraft von normalem menschlichem Hämoglobin für Nitrosobenzol.** (J. Biol. Chem. **235**, 1024–1028, 1960.)

Die Bindungskonstante von menschlichem Hämoglobin für Nitrosobenzol wurde bei 0°, 25° und 38° bei p_H 6,6, 7,0 und 9,0 bestimmt. $p_{\overline{K}}$ (negativer Logarithmus der Konz. des ungebundenen Liganden in Gegenwart von halbgesättigtem Hämoglobin) für sauerstofffreies Hämoglobin bei p_H 7,4 und 0° ist 5,5. Für Oxyhämoglobin beträgt der $p_{\overline{K}}$-Wert bei p_H 7,4 4,42 (0°), 4,39 (25°) bzw. 3,70 (38°). Der $p_{\overline{K}}$-Wert für die Reaktion zwischen Nitrosobenzol und Oxyhämoglobin ist auch p_H-abhängig: $p_{\overline{K}}$ bei 0° und p_H 6,6 ist 5,0; bei 0° und p_H 9,0 ist der $p_{\overline{K}}$-Wert 4,2. Die Anwesenheit einer Methylgruppe in Ortho-Stellung setzt die Affinität auf ca. $^1/_{10}$ herab: $p_{\overline{K}}$-Wert für 2-Methylnitrosobenzol bei 0°, p_H 7,4 ist 3,47. Die durch die Einführung der Methylgruppe auftretende Energiebarriere von etwa 1,2 kcal/Mol ist vermutlich auf sterische Hinderung zurückzuführen.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Nelson, G. J. und *N. K. Freeman* (Berkeley, Univ. of Cal., USA, Donner Lab. of Biophys. and Med. Physics). **Phospholipid- und Phospholipid-Fettsäurezusammensetzung von menschlichen Serum-Lipoproteidfraktionen.** (J. Biol. Chem. **235**, 578–583, 1960.)

Durch Ultrazentrifugierung getrennte menschliche Serumlipoproteide wurden mittels Chromatographie an Kieselsäuresäulen und mittels Infrarotspektrophotometrie auf ihre Phospholipidzusammensetzung untersucht. Die Lipoproteide wurden in drei Fraktionen getrennt: I $S_f{}^0$ 20–400, II $S_f{}^0$ 0–20, III Lipoproteide mit großer Dichte (HDL_1, HDL_2, HDL_3). In allen drei Fraktionen waren Phosphatidyläthanolamin und Phosphatidylserin, Lecithin und Sphingomyelin enthalten. Es bestanden aber quantitative Unterschiede zwischen den einzelnen Fraktionen. Der Phosphatidgehalt des Gesamtlipidextraktes betrug in Fraktion I 18,9%, in Fraktion II 25,0% und in Fraktion III 41,4%. Die einzelnen Phospholipide verteilen sich wie folgt: Phosphatidyläthanolamin + Phosphatidylserin I 7,7%, II 5,6%, III 7,4% (der gesamten Phospholipide); Lecithin I 74,0%, II 68,8%, III 80,8%; Sphingomyelin I 18,3%, II 25,6%, III 11,8%; (Mittel von 5 Versuchspersonen). In einigen Fällen wurden die Fettsäuren der getrennten Phospholipide gaschromatographisch untersucht. In Lecithin und Sphingomyelin überwiegt Palmitinsäure, während in Phosphatidyläthanolamin und Phosphatidylserin wahrscheinlich Stearinsäure vorherrscht. Die wichtigsten ungesättigten Fettsäuren der Phospholipide sind Palmitooleinsäure, Oleinsäure, Linolensäure und Arachidonsäure.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Nishizuka, Y., S. Kuno und *O. Hayashi* (Kyoto, Univ., Dep. of Med. Chem., Japan). **Lactose-Dehydrogenase, ein neues Flavoprotein.** (J. Biol. Chem. **235**, PC 13–PC 14, 1960.)

Aus Lactose-adaptierten Zellen von Pseudomonas graveolens wurde ein teilweise gereinigtes Enzympräparat gewonnen, das aus Lactose über Lactobionsäurelacton Lactobionsäure bildet. Das Enzym, das vorwiegend in den Teilchenfraktionen enthalten ist, wurde durch Desoxycholat-n-Butanol-Extraktion in Lösung gebracht und durch Chloroform-Behandlung, Calciumphosphatgel- und Acetonfraktionierung 100-fach angereichert. Die Enzymaktivität wurde spektrophotometrisch durch Messung der Reduktionsgeschwindigkeit von 2,6-Dichlorphenolindophenol in Gegenwart von Lactose bestimmt. Nach Reduktion mit Lactose oder Hydrosulfit weist das Enzympräparat Maxima bei 350–360 mμ und 465–475 mμ auf. Aus dem säuredenaturierten Enzympräparat konnte eine fluoreszierende Verbindung (Maximum des Fluoreszenzspektrums bei 540 mμ) isoliert werden, die sich papierchromatographisch in drei Lösungsmittelsystemen als Flavin-Adenin-Dinucleotid erwies.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Piez, K. A. u. *J. Gross* (Nat. Inst. of Health, Bethesda, Md. u. Harvard Med. School, Boston, Mass., USA). **Die Amionsäurezusammensetzung einiger Fisch-Kollagene: Der Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Struktur.** (J. Biol. Chem. **235**, 995–998, 1960.)

Die vollständige Aminosäureanalyse von Kollagen der Schuppen, der Haut und der Schwimmblase des Karpfens, der Haut des Kabeljaus und des Hechts sowie von Kalbshaut wird mitgeteilt. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Abweichungen der Schrumpfungstemperatur der verschiedenen Wirbeltier-Kollagene eine Funktion der Anzahl der Iminosäurereste sind (und nicht nur der Oxyprolinreste). Die Bedeutung des Pyrrolidinringes der Iminosäuren für die sekundäre Struktur des Kollagens wird diskutiert.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Rupley, J. A. und *H. Neurath* (Seattle, Univ. of Washington, USA, Dep. of Biochem.). **Die physikalischen Eigenschaften von metallfreier Carboxypeptidase.** (J. Biol. Chem. **235**, 609–615, 1960.)

Folgende Eigenschaften von nativer und metallfreier (Dialyse gegen 1,10-Phenanthrolin-haltigem Puffer, p_H 7,0) Carboxypeptidase A wurden untersucht: elektrophoretische Beweglichkeit, Sedimen-

tation in der Ultrazentrifuge, optische Rotation, Röntgenstrahlen-Kristallographie, p_H-Stabilität und Bindung eines kompetitiven Inhibitors (Phenylacetat) des nativen Enzyms. Obwohl das Zink sowohl für die katalytische Aktivität als auch für die Bindung des kompetitiven Inhibitors nötig ist, kann das metallfreie Apoenzym von der nativen Carboxypeptidase durch keines der angeführten physikalischen Kriterien unterschieden werden. Das metallfreie Enzym ist gegen Alkalidenaturierung etwas empfindlicher. Die spezifische optische Drehung der nativen und der metallfreien Carboxypeptidase ist ungewöhnlich niedrig und unempfindlich gegen p_H-Veränderungen. – Eine zweite, schnell wandernde elektrophoretische Komponente des metallfreien Enzyms wurde als inaktives Material identifiziert, das durch Denaturierung bei der Dialyse entstanden ist.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Spackman, D. H., W. H. Stein und *S. Moore* (Rockefeller Inst., New York, N. Y., USA). **Die Disulfidbindungen von Ribonuclease.** (J. Biol. Chem. **235**, 648–659, 1960.)

Nach peptischer Hydrolyse bei p_H 2 und anschließender kurzer tryptischer und chymotryptischer Hydrolyse von Ribonuclease wurden die Cystin-haltigen Peptide mit Perameisensäure oxydiert und die entstandenen Cysteinsäure-Peptide chromatographisch in Ausbeuten von 20–47% isoliert. Auf Grund der Ergebnisse und der Kenntnis der Aminosäurefolge in oxydierter Ribonuclease (s. Referat S. 88) ließ sich ermitteln, welche halben Cystinreste die vier Disulfidbrücken des nativen Enzyms bilden: Zählt man vom Aminoende der Peptidkette an, so sind die halben Cystinreste I und VI, II und VII, III und VIII und IV und V miteinander verbunden. Damit ist die primäre Struktur der Ribonuclease vollständig ermittelt. – Es wird darauf hingewiesen, daß Pepsin das Enzym der Wahl ist, wenn die Verteilung der Disulfidbrücken untersucht werden soll, da die Disulfidbindungen im schwach sauren Bereich stabilisiert werden. *R. Hähnel* (Offenbach a. M.)

Tabachnick, M. und *H. Sobotka* (Mount Sinai Hosp., New York, N. Y., USA). **Azoproteine. 2. Mitt.: Eine spektrophotometrische Untersuchung über die Kupplung von diazotierter Arsanilsäure mit Proteinen.** (J. Biol. Chem. **235**, 1051–1054, 1960.)

Die früher beschriebenen Absorptionsspektren der Azoderivate von Tyrosin und Histidin wurden benutzt, um die Bildung von Azotyrosyl- und Azohistidylresten in verschiedenen Proteinen zu messen. Zur Kupplung wurde diazotierte Arsanilsäure verwendet. Die Menge der Azotyrosyl- und Azohistidylreste wurde bestimmt und mit der gesamten, vom Azoprotein gebundenen Arsenmenge verglichen. – 50% des von Rinder-Serumalbumin gebundenen Arsens sind in Azotyrosyl- oder Azohistidylresten enthalten. Wenn die ε-Aminogruppen des Albumins durch Acetylierung blockiert werden, findet man das gesamte gebundene Arsen als Azotyrosin bzw. Azohistidin. Das weist darauf hin, daß die ε-Aminogruppen beträchtliche Mengen der Diazoniumverbindung binden. Außer Rinder-Serumalbumin wurden auch Ovalbumin und Alkali-inaktiviertes Pepsin mit diazotierter Arsanilsäure gekuppelt. *R. Hähnel* (Offenbach a. M.)

Young, E. G. u. *J. W. Lorimer* (Atlantic Reg. Lab., Natl. Res. Council of Canada, Halifax, Nova Scotia, Canada). **Das säurelösliche Kollagen der Haut des Kabeljaus.** (Arch. Biochem. Biophys. **88**, 373–381, 1960.)

Eine Analyse ergab, daß die Haut des Kabeljaus etwa 75% Kollagen, 10% andere Proteine, 2% Peptide und freie Aminosäuren, 0,6% Mucopolysaccharide, 1,0% Lipide und 12% anorganische Bestandteile enthält. Durch wiederholte Extraktion der Haut mit milden wäßrigen Lösungsmitteln von p_H = 3,4 bis 8,7 ließen sich bei 3° bis 90° etwa 95% der gesamten festen Substanzen der Haut in Lösung bringen. Das Kollagen wurde mit Puffern verschiedener organischer Hydroxysäuren und ihrer Natriumsalze bei p_H = 3,6 extrahiert. Es ließ sich in Form nadelförmiger Fibrillen von etwa 1 μ Länge mit charakteristischer Streifung isolieren. Es enthielt 18,2% N, 0,02% Hexosamin, 8,0% Hydroxyprolin (etwa 4,7% des Gesamt-N), und die Verteilung der 18 Aminosäuren war quantitativ identisch mit derjenigen des Kollagens aus der Schwimmblase des Kabeljaus. Die spezifische optische Drehung bei 5° und der D-Linie von $-349 \pm 50°$ änderte sich bei Temperaturerhöhung auf 23° auf $-107 \pm 2°$, sie war nur teilweise reversibel mit Zeit und Temperatur und ging auf einen 5°-Wert von $-223 \pm 12°$ zurück. Der Wert von S^0_{20w} betrug 3,17 ± 0,10 S, gemessen bei 6° bis 9°, der Wert für $[\eta]$ war 12,8 ± 0,3 dl/g, gemessen bei 1,4°. Aus diesen Daten wurde das Teilchengewicht zu 280000 ± 20000 für ein gestrecktes Stäbchen von 12,1 Å Durchmesser und 2810 Å Länge unter Voraussetzung eines Volumenmittelwertes von 0,7 ccm/g berechnet. Bei $3 \pm 0{,}5°$ trat eine irreversible Änderung unter Aufspaltung in zwei Komponenten ein, was sich besonders deutlich in der Ultrazentrifuge feststellen ließ. Der Wert für $[\eta]$ der Mischung betrug ungefähr 1.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Chen, Y., M. Fernandez-Refojo u. *H. G. Cassidy* (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Elektronenaustauschpolymere. 12. Mitt.: Potentiometrische Titration von Dicyclopentadienyleisen (Ferrocen) und von einigen Derivaten.** (J. Polymer Sci. **40**, 433–441, 1959.)

Polymere, die die funktionelle Dicyclopentadienyleisengruppe tragen, gehören zur Klasse der Elektronenaustauschpolymeren. Polyvinyldicyclopentadienyleisen ist in den üblichen polaren Lösungsmitteln, die für die elektrometrische Titration geeignet sind, unlöslich. Bei Sulfonierung im Ferrocenring wird die Substanz unbeständiger gegen Oxydation als alkylsubstituiertes Dicyclopentadienyleisen. Titrationsergebnisse und Halbwertspotentiale werden mitgeteilt. Es hat sich gezeigt, daß sulfoniertes Polyvinyldicyclopentadienyleisen sich wegen seiner raschen Zersetzung nicht titrieren läßt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Frye, A. H. u. *R. W. Horst* (Cincinnati Milling Machine Comp., O.; Advance Solvents and Chem. Div., The Carlisle Chem. Works, New Brunswick, N. J., USA). **Der Mechanismus der Polyvinylchlorid-Stabilisierung durch Barium-, Cadmium- und Zinkcarboxylate. 1. Mitt.: Infrarotuntersuchungen.** (J. Polymer Sci. **40**, 419–431, 1959.)

Schädigungen von Polyvinylchlorid werden primär durch eine Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der Polymerkette verursacht, wodurch gefärbte und leicht oxydierbare Polyene entstehen. Durch Zusätze von Barium-, Cadmium- und Zinkcarboxylaten wird die Stabilität der Polymeren ver-

bessert. Der Mechanismus der Schädigungen und Stabilisierungen wird an Hand von Infrarotspektren der Polyvinylchloridfilme untersucht. Es wird vermutet, daß die stabilisierende Wirkung der vorgenannten Additive zum Teil durch eine Verschiebung der labilen Chloratome auf Grund einer Veresterungsreaktion zustande kommt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Hawkins, W. L., R. H. Hansen, W. Matreyek u. *F. H. Winslow* (Bell Telephone Labor., Murray Hill, N. J., USA). **Der Einfluß von Ruß auf Antioxydantien im Polyäthylen.** (J. Appl. Pol. Sci. **1**, 37–42, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 1164–1170, 1959.)

Polyäthylen wird durch den Zusatz kleiner Mengen Alterungsschutzmittel auf Phenol- oder Aminbasis weitgehend gegen Alterung geschützt. Ebenso wirkt ein Zusatz von 3% Ruß sowohl der Photooxydation als auch der thermischen Oxydation entgegen. Bei gleichzeitigem Zusatz von Ruß und Antioxydantien ist jedoch die Wirkung der Antioxydantien mehr oder weniger wieder aufgehoben, was einer Adsorption und (oder) Zersetzung des Antioxydans durch die Hydroxyl- und Carboxylgruppen des Rußes zugeschrieben wird.

G. Kemme (Hannover)

Hawkins, W. L., V. L. Lanza, B. B. Loeffler, W. Matreyek u. *F. H. Winslow* (Bell Telephone Labor., Murray Hill, N. J., USA). **Neue Antioxydantien für Ruß enthaltendes Polyäthylen.** (J. Appl. Pol. Sci. **1**, 43–49, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 1171–1179, 1959.)

Während aromatische Amine und alkylierte Phenole in Gegenwart von Ruß im Polyäthylen ihre Wirksamkeit als Antioxydantien großenteils verlieren, wirken organische Disulfide, Thiole und Thioäther nur in Gegenwart von Ruß als gute Antioxydantien. Ähnlich diesen Schwefelverbindungen haben auch die entsprechenden Selenverbindungen bei thermischer Oxydation eine gute Schutzwirkung. Die Wirksamkeit dieser organischen Schwefel- und Selenverbindungen entspricht etwa der der sekundären aromatischen Amine in Abwesenheit von Ruß. *G. Kemme* (Hannover)

Wada, A. (Dept. of Chem., Ochanomizu Univ., Punkyo-ku, Tokyo, Japan). **Dielektrische Eigenschaften von Polypeptid-Lösungen. Messungen der dielektrischen Eigenschaften der α-Helix mittels der Methode der Niederfrequenzbrücke.** (Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 822–830, 1960.)

Bei dielektrischen Messungen an Lösungen von Poly-γ-benzyl-L-glutamat wurde folgendes festgestellt: (1) Ein ziemlich starkes elektrisches Dipolmoment, wie es der α-Helix-Struktur zukommen würde, wird in Lösungen in Äthylendichlorid und Dioxan festgestellt. Die lineare Beziehung zwischen dem elektrischen Dipolmoment und dem Molekulargewicht in Äthylendichlorid läßt vermuten, daß die Molekel linear und nicht flexibel ist. (3) Die kritische Frequenz der Orientierungspolarisation wurde ermittelt unter Verwendung eines äquivalenten Ellipsoidmodells und der aus der *Perrin*schen Gleichung abgeleiteten Gleichung für die Rotations-Diffusions-Konstante. Hierdurch findet die Folgerung von *Doty, Bradbury* u. *Holzer* eine Stütze, nach der die α-Helix in Lösung ziemlich starr vorliegt. (4) In Dioxan kann die α-Helix assoziiert vorliegen und unterschiedliche Partikelgewichtsverteilungen zeigen.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Nutting, T. S. (Hosiery and Allied Trades Res. Assoc., Thorneywood, Nottingham, Großbritannien). **Reibung sich bewegender Garne und Wirkvorgang.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 191–T 202, 1960.)

Es wird ein Apparat zur Messung der Reibung bewegter für die Strumpfherstellung bestimmter Garne beschrieben; ferner werden der Einfluß der Fadenführermaterialien und ihrer Vorbehandlung auf die Garnreibung, der Einfluß der Garnreibung auf den Wirkvorgang und auf die mitgeführte Fadenlänge bzw. die Spannung des Garns besprochen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Stuart, J. E. A., G. Manuel, R. D. Smith, A. C. D. Newman u. *L. E. Sutton* (Physic.-chem. Lab. Univ., Oxford, Großbritannien). **Eine Apparatur zur Messung des dielektrischen Verlustfaktors in fein verteilten Festkörpern.** (Trans. Faraday Soc. **55**, 2180–2185, 1959.)

Es wird eine Impedanzbrücke beschrieben zur Messung des dielektrischen Verlustfaktors von pulverförmigen Substanzen bei Frequenzen von 33 bis 27000 Hz über einen Temperaturbereich von 20 bis 120°. Die Schnittzeichnung der Meßzelle und das Schaltbild der Brücke werden angegeben. Der Apparat wurde entwickelt zur Messung der geringen elektrischen Eigenschaftsänderungen, die bei der Adsorption von Gasen an Festkörpern auftreten. Der beste Meßbereich ist im Gebiet von 200 pF bei einem Verlustwinkel von 10^{-2}. Die Kapazität der untersuchten Proben kann auf 0,1 pF genau gemessen werden, der Verlustwinkel auf 10^{-4} bis 10^{-5} genau.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

b) Analyse

Ashcroft, R. u. *W. A. Bell* (Brit. Jute Trade Res. Assoc., Kingsway West, Dundee, Großbritannien). **Eine Methode zur Prüfung der Mikrobenbeständigkeit textiler Materialien.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 175–T 189, 1960.)

Vorschriften zur Bereitung eines Kompostes aus Erde und Pferdedung, mittels dessen eine Prüfung der Mikrobenbeständigkeit von Textilien in raumsparenden Kulturplatten unter Aufrechterhaltung der erforderlichen Feuchtigkeit und gut sichtbar durchgeführt werden kann. Es wird gezeigt, wie stark das Absinken der Reißfestigkeit der Fasern von der Feuchtigkeit und von der Temperatur abhängig ist. Auch von Pferdedung freie Ansätze sind brauchbar, besonders wenn sie gepulverte Jutefaser als Bakteriensubstrat enthalten. Der Einfluß von Kaliumnitrat, Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat und Harnstoff wird untersucht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Ram, M., T. R. Ingle u. *M. Damodaran* (Natl. Chem. Labs., Poona, Indien). **Das analytische Verhalten von Tryptophan-Peptiden.** (J. sci. ind. Res. [New Delhi], Sect. C **17**, 21–25, 1958.)

Die Anwendbarkeit der colorimetrischen Glyoxylsäure-Methode von *Shaw* u. *McFarlane* (Canad. J. Res. **16** B, 361, 1938) sowie der mikrobiologischen Spaltung mittels Lactobacillus arabinosus und Streptococcus faecalis zur Bestimmung von Tryptophan enthaltenden Di- und Tripeptiden wurde untersucht. Als Testsubstanzen dienten

dabei: Glycyl-L-tryptophan, Chloracetyl-D,L-tryptophan, Benzylhydroxycarbonylglycyl-D,L-tryptophan, Benzylhydroxycarbonyl-L-alanyl-L-tryptophan, Benzylhydroxycarbonylglycyl-L-tryptophylglycin, Glycyl-L-tryptophylglycin-HBr, Benzylhydroxycarbonyl-L-tryptophylglycylglycin und L-Tryptophylglycylglycin-HBr. Man fand, daß die mit den verschiedenen Peptiden erhaltenen Werte nicht mit denen übereinstimmten, die bei Verwendung äquivalenter Mengen der freien Aminosäure erhalten wurden. Die untersuchten Methoden eignen sich deshalb nicht zur Tryptophanbestimmung in intakten Proteinen oder in deren partiellen Hydrolysaten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Studebaker, M. L. u. *L. G. Nabors* (Phillips Chem. Co., Akron, O., USA). **Analyse der Schwefelbrücken in Naturkautschukvulkanisaten.** (Rubber Chem. Technol. **32**, 941–961, 1959.)

Die Umsetzung des $LiAlH_4$ mit organischen Disulfiden und Polysulfiden wurde dazu benutzt, Aussagen über die Art der Schwefelbindung in Vulkanisaten bzw. über die Struktur der Vernetzungsstellen zu machen. Es wurden sowohl Vulkanisate, die mit Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) ohne Zusatz von Schwefel hergestellt waren. als auch unter Verwendung verschiedener Beschleuniger hergestellte Schwefelvulkanisate untersucht. Bei mit TMTD hergestellten Vulkanisaten haben die Vernetzungsstellen in An- und Abwesenheit von Ruß vorwiegend monosulfidischen Charakter. Ein geringer Anteil (< 10% der Vernetzungsstellen) polysulfidisch gebundenen Schwefels wurde zwar nachgewiesen, jedoch kann es sich dabei auch um eine spezielle monosulfidische Struktur handeln, da im Modellversuch auch das Diallylmonosulfid langsam mit $LiAlH_4$ reagiert. – Eine reine polysulfidische Vernetzung liegt bei mit Schwefel und Diphenylguanidin (DPG) in Abwesenheit von Ruß hergestellten Vulkanisaten vor. Bei den anderen untersuchten Vulkanisationssystemen (Schwefel + Mercaptobenzothiazol sowie Schwefel + Sulfenamid) werden in An- und Abwesenheit von Ruß (wie auch beim System Schwefel + DPG in Anwesenheit von Ruß) Vulkanisate erhalten, in denen zunächst polysulfidische und monosulfidische Vernetzungsstrukturen gleichmäßig nebeneinander vorliegen. Mit zunehmender Vulkanisationszeit nimmt jedoch der Anteil polysulfidischer Brücken zugunsten solcher monosulfidischen Charakters ab, obwohl die Gesamtvernetzung unverändert bleibt. In allen Fällen zeigte es sich, daß die Anwesenheit von Ruß in der Mischung die Bildung monosulfidischer Vernetzungsstellen fördert. – Allen Untersuchungen an Vulkanisaten liegen Versuche mit niedermolekularen Modellverbindungen zugrunde (Tabellen und Diagramme). *G. Kemme* (Hannover)

Zoch, E. (Physiol.-chem. Inst. d. Univ. d. Saarlandes, Homburg/Saar). **Nachweis von Carbohydrasen-Aktivität im Handels-Papain durch Papierchromatographie.** (J. Chromatogr. **4**, 21–25, 1960.)

Aus Handelspapain wurde ein Aceton-Trockenpräparat hergestellt und mittels papierchromatographischer Methodik auf Carbohydrasen-Aktivität untersucht. Dabei konnten neben einer amylolytischen Aktivität zwei unterschiedliche α-Glucosidase-Wirkungen, eine β-Glucosidase, eine α-Galactosidase, eine β-Galactosidase sowie eine β-*h*-Fructosidase-Wirkung nachgewiesen werden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Yamamoto, T., T. Kanie u. *K. Kodama* (Kurita Industr. Co., Ltd., Oyodo-ku, Osaka, Japan). **Ursache des Abbaues von Anionenaustauscherharzen.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **81**, 673–674, 1960.)

Zur Aufklärung der Ursache des Abbaues von Anionenaustauscherharzen wurden infrarotspektroskopische Messungen an folgenden Präparaten durchgeführt: (a) künstlich oxydiertes Harz (Oxydation mit 30%iger H_2O_2-Lösung, die $CuSO_4$ enthielt), (b) Harze, die über längere Zeiträume zur Wasserentsalzung verwendet wurden. Dabei fand man, daß sämtliche der künstlicher oder natürlicher Oxydation unterworfenen Harze eine Adsorptionsbande zeigen, die für das Carboxyl-Radikal charakteristisch ist, nämlich 5,8 μ für die mit Mineralsäuren behandelten Präparate oder 6,3 μ für die mit Alkalilaugen behandelten Präparate. Im ersteren Falle entsprach die Bande der COOH-, im letzteren der COO^--Gruppe. Die Autoren schließen, daß der Abbau der Anionenaustauscherharze durch die Bildung des Carboxylradikals im Harz verursacht wird. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Couch, W. H., G. H. Hunt u. *O. S. Pratt* (Simplex Wire & Cable Co., Cambridge, Mass., USA). **Ozonresistenz von Gummiisolierungen.** (Rubber Chem. Technol. **32**, 1104–1116, 1959.)

Bei Hochspannungskabelisolierungen ist die Rißbildung durch Ozoneinwirkung und Koronaentladungen wesentlich durch die Spannungsrelaxation der Gummiisolierung bestimmt. Aus Untersuchungen an Mischungen auf der Basis von Styrol-Butadien-Kautschuk, Naturkautschuk oder Butylkautschuk geht hervor, daß eine Bestimmung der Ozonbeständigkeit in Zusammenhang mit der Spannungsrelaxation Voraussagen über die Leistungsfähigkeit der Isolierung bei einer Koronaentladung gestattet. – Bei sehr niedrigen Drucken (1 mm Hg) ist nicht Ozon, sondern atomarer Sauerstoff für das Rissigwerden der Proben verantwortlich. Butylkautschuk, der gegen Ozon relativ beständig ist, wird durch atomaren Sauerstoff schnell zerstört, während Naturkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk, Neopren und Hypalon gegen atomaren Sauerstoff recht unempfindlich sind. Auch Antioxydantien vermögen Butylkautschuk nicht gegen atomaren Sauerstoff zu schützen, nur geeignete Überzüge verleihen einen hinreichenden Schutz. *G. Kemme* (Hannover)

Dannis, M. L. (B. F. Goodrich Co., Brecksville, O., USA). **Messungen der thermischen Ausdehnung und der Umwandlungstemperaturen 1. und 2. Ordnung an Hochpolymeren.** (J. Appl. Pol. Sci. **1**, 121–126, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 1005–1015, 1959.)

Mit Hilfe dilatometrischer Messungen wurden die Umwandlungspunkte 1. und 2. Ordnung des Naturkautschuks (vulkanisiert und unvulkanisiert) sowie verschiedener synthetischer Hochpolymerer bestimmt. Das Verfahren wird beschrieben und die erhaltenen Ausdehnungskurven sind dargestellt. Sowohl die Umwandlungspunkte 1. Ordnung (Schmelzpunkte der kristallinen Bereiche) als auch die Umwandlungspunkte 2. Ordnung (Einfriertemperatur) können den Kurven entnommen werden. Während die Einfriertemperatur des unvulkani-

sierten Naturkautschuks bei —70°, der Schmelzpunkt der kristallinen Bereiche bei —25° gefunden wurde, hatte ein 95%iges synthetisches cis-1,4-Polyisopren nur eine Einfriertemperatur von —75°, zeigte jedoch keine Kristallisationserscheinungen. Die Einfriertemperaturen anderer Polymeren sind: trans-1,4-Polyisopren —60°, cis-1,4-Polybutadien —120°, Polyäthylen —122°, Polypropylen —20°, Poly-1-penten —40°, Poly-1-octen —65°. – Die Ausdehnungskoeffizienten der Polyolefine sind, wenn man vom Polyäthylen, dem ersten Glied der Reihe, absieht, unterhalb der Einfriertemperatur um so größer, je länger die Seitenketten am Makromolekül sind. Oberhalb der Einfriertemperatur sind die Ausdehnungskoeffizienten dagegen annähernd gleich. *G. Kemme* (Hannover)

Dogadkin, B. A., M. S. Feldshtein, I. I. Eitington u. *D. M. Pevzner* (Forschungsinst. d. Reifenind., Moskau, UdSSR). **Über die Wirksamkeit einiger heterocyclischer Disulfide als Vulkanisationsmittel und Beschleuniger.** (Kauchuk i Rezina **17**, 7–12, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 976–982, 1959.)

Die Brauchbarkeit von N,N′-dithiodimorpholin (DTM) und N,N′-dithiodipiperidin (DTP) als Vulkanisationsmittel und Vulkanisationsbeschleuniger wurde in gefüllten und ungefüllten Mischungen von Styrol-Butadien-Kautschuk (SKS-30A) untersucht und mit den üblichen Vulkanisationssystemen verglichen. Es zeigte sich, daß die ohne Schwefel mit DTM und DTP hergestellten Vulkanisate in etwa solchen entsprechen, die mit äquivalenten (im Hinblick auf Schwefel) Mengen Schwefel und Sulfenamid BT hergestellt sind. Die Anfangsgeschwindigkeit der Vernetzungsreaktion ist jedoch kleiner als bei der Vulkanisation mit Schwefel und Sulfenamid. – Bei Verwendung von DTM und DTP als Beschleuniger der Schwefelvulkanisation werden gleichfalls Vulkanisate erhalten, die den mit Schwefel und Sulfenamid hergestellten entsprechen. Durch einen geringen Zusatz von Mercaptobenzothiazol, Dibenzothiazolyldisulfid oder Sulfenamid erhält man jedoch Vulkanisate, deren Modul und reziproke Quellung (Vernetzungsgrad) gegenüber den Werten der Vergleichssysteme beträchtlich erhöht sind. – Auf Grund der Kinetik der Schwefel- und Stickstoffaufnahme in den Vulkanisaten wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

G. Kemme (Hannover)

Dolgoplosk, B. A., E. N. Kropacheva u. *K. V. Nelson* (Forschungsinst. für Synthesekautschuk, Leningrad, USSR). **Isomerisierung von Naturkautschuk unter dem Einfluß von organischen Aluminiumverbindungen und Titantetrachlorid.** (Doklady Akad. Nauk SSSR **123**, 685–687, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 1036–1038, 1959.)

2%ige benzolische Lösungen von Naturkautschuk wurden bei 90° der Einwirkung wechselnder Mengen $TiCl_4$ sowie verschiedener Al-Verbindungen unterworfen. Der IR-spektrographisch bestimmte Anteil an trans-1,4-Struktureinheiten wächst mit steigendem Zusatz von $TiCl_4$ (bzw. organ. Al-Verbindung) und mit zunehmenden Reaktionszeiten. Durch einen Zusatz von 50 Gew.-% $TiCl_4$ (bezogen auf den Naturkautschuk) wurde in 10 Stunden ein Anteil von 78% trans-1,4-Polymerisat erhalten. Gleichzeitig nahm die Zahl der Doppelbindungen um etwa $^1/_3$ ab. Der Mechanismus der Isomerisierung wird erörtert. *G. Kemme* (Hannover)

Edelmann, K. u. *G. Kolbe* (Inst. f. Faserstoff-Forsch., Berlin). **Die Bedeutung der Rheologie für die Kautschuk-Verarbeitung. 1. Mitt.: Rheologische Untersuchungen an Kautschuk-Lösungen.** (Gummi u. Asbest **11**, 251–258, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 1039–1049, 1959.)

Auf Grund der rheologischen Arbeiten von *Umstätter* kann man aus einer leicht und schnell aufzunehmenden Fließkurve sowohl eine vom Durchschnittsmolekulargewicht abhängige Größe als auch einen Zahlenwert für die Polymolekularität erhalten. Erstere wird durch den Wendepunkt der erhaltenen symmetrischen Fließkurve, letzterer durch die Neigung der mittels einer speziellen Auftragung geradegelegten Kurve gegeben. Am Beispiel der Mastikation von Naturkautschuk wird gezeigt, wie mit diesem Verfahren bei einem Fabrikationsprozeß auftretende Veränderungen einer makromolekularen Substanz schnell und genau gemessen werden können.

G. Kemme (Hannover)

Edelmann, K. u. *E. Horn* (Inst. f. Faserstoff-Forsch., Berlin). **Die Bedeutung der Rheologie für die Kautschuk-Verarbeitung. 2. Mitt.: Untersuchungen am Latex.** (Gummi u. Asbest **12**, 66 bis 76, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 1050 bis 1061, 1959.)

Buna-Latices wurden im Rheo-Viscosimeter nach *Höppler* untersucht. Die Fließkurven stellen einen anderen Typ Nicht-*Newton*schen Fließverhaltens dar, als ihn Lösungen von Kautschuk zeigen. Mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle wird der Viscositätsabfall immer geringer, bis die Viscosität schließlich konstant ist, d. h. das Nicht-*Newton*sche Fließen geht mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle allmählich in *Newton*sches Fließen über. Die Ursache liegt in der Thixotropie der Latex-Systeme. Führt man die Messungen zunächst mit zunehmender und anschließend mit abnehmender Schubspannung durch, erhält man als Beweis für die Thixotropie Hysteresis-Schleifen. Für solche Latices, deren *Newton*sches Fließen innerhalb des Meßbereiches des Viscosimeters liegt, wird eine allgemeine Fließgleichung gegeben. – Hochkonzentrierte, gelartige Latices wurden im *Höppler*-Konsistometer untersucht. Sie zeigen insofern ein anders geartetes thixotropes Verhalten, als die mit zunehmender Schubspannung aufgenommene Kurve tiefer liegt als die mit abnehmender Schubspannung aufgenommene, während die Lage bei den übrigen Latices umgekehrt war. Demzufolge ist auch eine andere Fließgleichung erforderlich. *G. Kemme* (Hannover)

Edwards, D. C. u. *E. B. Storey* (Pol. Corp., Sarnia, Canada). **Über das System Butylkautschuk/Ruß.** (Kautschuk u. Gummi **12**, WT 326–WT 334, 1959.)

An niedermolekularem Butylkautschuk (M = 12000) wurden die Bound-Rubber-Bildung und die Verstärkung von Butylkautschukmischungen durch Ruß untersucht. Bereits beim Mischen bildet sich Bound-Rubber. Durch eine Wärmebehandlung der Vormischung (20 min bei 160°) wird der Bound-Rubber-Gehalt erhöht. Besonders stark tritt diese Erhöhung in Anwesenheit von Promotoren, z. B. N-Methyl-N-p-dinitrosoanilin, auf. Die Versuche bestätigen, daß über eine verstärkte Gelkautschuk-Bildung hinaus bei der Wärmebehandlung Polymer/Ruß-Bindungen aufgerichtet werden. Die Menge des gebildeten Bound-Rubber steigt linear mit der Quadratwurzel des Molekulargewichts des Butylkautschuks an. An-

dere Einflüsse (Teilchengröße usw). werden diskutiert. – Eine Untersuchung der Vakuolen-Bildung in gedehnten rußgefüllten Vulkanisaten liefert Hinweise dafür, daß starke Polymer/Ruß-Bindungen auch im Vulkanisat vorliegen. Der Einfluß der Wärmebehandlung wird teilweise auf eine verbesserte Dispergierung, teilweise auf zusätzliche Aufrichtung starker Bindungen zurückgeführt.

G. Kemme (Hannover)

Epshtein, V. G. (Inst. f. Technol., Yaroslav, UdSSR). **Die Rußstruktur und die Zerreißfestigkeit von gefüllten Vulkanisaten.** (Kauchuk i Rezina **18**, 27–30, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 1180 bis 1184, 1959.)

Bekanntlich wird die Zerreißfestigkeit von Vulkanisaten durch die Anwesenheit von Ruß in der Mischung wesentlich erhöht. Bei Vulkanisaten aus Naturkautschuk und Styrol-Butadien-Kautschuk wird unter Verwendung verschiedener Rußsorten die Zerreißfestigkeit in Beziehung gesetzt zur Fähigkeit der Ruße, durch gegenseitige Bindung der Rußteilchen Sekundärstrukturen zu bilden. Im Gegensatz zum Ofenruß zeigt z. B. Kanalruß in starkem Maße diese Eigenschaft. Bei Vorhandensein einer sekundären Rußstruktur nimmt die Zerreißfestigkeit mit Erhöhung der Temperatur nicht ab.

G. Kemme (Hannover)

Erickson, E. R., R. A. Berntsen, E. L. Hill u. *P. Kusy* (Augustana Res. Foundation, Rock Island, Ill., USA). **Die Reaktion des Ozons mit Styrol-Butadien-Kautschuk.** (ASTM Spec. Techn. Publication **229**, 11–29, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 1062–1079, 1959.)

An verschiedenen Styrol-Butadien-Polymerisaten (SBR) wurde die Einwirkung des Ozons untersucht. Das Verfahren und die Apparatur, mittels der die Umsetzung verfolgt wurde, werden beschrieben. – Alle SBR-Vulkanisate werden in entspanntem Zustand nur oberflächlich angegriffen, wobei ein Oxydationsfilm entsteht, der einen guten Schutz gegen weitere Ozoneinwirkung darstellt. Unter Spannung werden die Polymeren dagegen leicht und vollständig zerstört. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Ozonabsorption ist dabei zunächst gering, steigt aber an und erreicht ihr Maximum, wenn die Vulkanisate rissig werden. Zusatz von Alterungsschutzmitteln auf der Basis von Aminen oder Sulfenamiden bietet einen mehr oder weniger guten Schutz, der von der Diffusionsgeschwindigkeit der Zusätze im Vulkanisat und von der Geschwindigkeit ihrer Umsetzung mit Ozon bestimmt wird. Vulkanisate aus mit Öl gestrecktem SBR sind wegen der hohen Löslichkeit der Schutzmittel im Öl wenig ozonbeständig. Ebenso haben Weichmacher wie Trioctylphosphat einen verschlechternden Einfluß auf die Ozonbeständigkeit der Proben. Vulkanisate, bei denen durch Eintauchen in eine Schutzmittellösung eine hohe Oberflächenkonzentration der wirksamen Zusätze erreicht wurde, zeigten die größte Ozonbeständigkeit. – Ein Reaktionsmechanismus der Ozonisierung von SBR sowie der Schutzreaktionen wird vorgeschlagen und eine Geschwindigkeitsgleichung abgeleitet, die mit den experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten übereinstimmt.

G. Kemme (Hannover)

Feldshteĭn, M. S., I. I. Eĭtingon, D. M. Pevzner, N. P. Strelnikova u. *A. B. Dogadkin* (Forschungsinst. d. Reifenind., Moskau, UdSSR). **Derivate des 2-Mercaptobenzothiazol (MBT) und der Dimethyldithiocarbamidsäure als Vulkanisationsbeschleuniger.** (Kauchuk i Rezina **18**, 16–21, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 983–991,1959.)

Die Wirksamkeit von Derivaten des MBT, bei denen der Thiol-Wasserstoff einerseits durch die unpolare Methylgruppe, andererseits durch verschiedene polare Methylderivate ersetzt ist, wurde bei der Vulkanisation von Naturkautschuk und Buna-S untersucht. Während das Methyl-2-thiolbenzothiazol die Schwefelvulkanisation nicht beschleunigt, zeigen die polaren Substitutionsprodukte des MBT eine die Vulkanisation beschleunigende Wirkung. Unter ihnen ist das Benzothiazolyl-2-thiolmethylendiäthylamin von besonderem praktischen Interesse, da es von gleicher Wirksamkeit wie das 2-Benzothiazolylsulfen-N,N-diäthylamid (Sulfenamid BT), gleichzeitig aber billiger und sicherer zu handhaben ist als dieses. – In gleicher Weise wurden Derivate der Dimethyldithiocarbamidsäure untersucht, wobei dieselbe Gesetzmäßigkeit hinsichtlich des Einflusses polarer Substituenten beobachtet werden konnte. Dimethylaminomethyl-dimethyldithiocarbamidat erwies sich z. B. als äußerst wirksamer Beschleuniger.

G. Kemme (Hannover)

Kilbourne, H. W., G. R. Wilder, J. E. van Verth, J. O. Harris u. *C. C. Tung* (Monsanto Chem. Co., Nitro, W. Va., USA). **Chemische Inhibierung des Ozon-Abbaues von Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR).** (Rubber Chem. Technol. **32**, 1155–1163, 1959.)

Die gebräuchlichen Alterungsschutzmittel, die SBR-Vulkanisaten eine gewisse Ozonresistenz verleihen, sind zusammengestellt, und ihr Wirkungsmechanismus wird erörtert. Die wirksamsten Verbindungen sind: N,N′-disubstituierte p-Phenylendiamine und 6-Äthoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylchinolin. Beide Verbindungsklassen wurden systematisch modifiziert und untersucht. Es zeigte sich, daß bei aromatischen Aminen eine elektropositive Substitution erforderlich ist, um eine möglichst gute Schutzwirkung zu erzielen. Auch das 6-substituierte 1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylchinolin wird nur durch die Einführung elektropositiver Gruppen zu einem guten Alterungsschutzmittel. Elektronegative Substitution setzt auch die Wirksamkeit guter Schutzmittel stark herab. Außerdem sind sterische Einflüsse und Resonanz-Effekte für die Schutzwirkung von Bedeutung. Der wirksame Reaktionsschritt soll in allen Fällen darin bestehen, daß entstandene freie Radikale durch das Alterungsschutzmittel abgefangen werden.

G. Kemme (Hannover)

Mau, G., W. Scheele u. *G. Kemme* (Kautschukinstitut, Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 29. Mitt.: Der Einfluß von Füllstoffen auf den Verlauf von Vulkanisationsreaktionen (II).** (Kautschuk u. Gummi **12**, WT 320–WT 325, 1959.)

Bei der Vulkanisation von Naturkautschuk mit Tetraäthylthiuramdisulfid in Gegenwart von ZnO verlaufen die Abnahme des Thiuramdisulfides und die Bildung des Zinkdithiocarbamidates auch bei Zusatz von Aerosil zur Mischung nach 1. Ordnung. Der Grenzwert der Bildung des Dithiocarbamidates liegt etwas höher als 67 Mol-%. Beide Teilvorgänge werden durch Aerosil stark beschleunigt. Die Geschwindigkeitskonstanten sind eine lineare Funktion der zugesetzten Kieselsäuremenge. Aerosil-

Typen mit größerer spezifischer Oberfläche haben auch eine stärker beschleunigende Wirkung. Zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Teilvorgänge und den Oberflächen der zugesetzten Füllstoffmenge besteht ebenfalls ein linearer Zusammenhang. – Aus Messungen der Gleichgewichtsquellung in Benzol geht hervor, daß der Vernetzungsgrad durch Aerosilzusatz nicht erhöht wird. Jedoch wird die Vernetzungsreaktion ebenfalls stark beschleunigt. – Durch Zusatz von Äthylenglykol läßt sich die beschleunigende Wirkung von Aerosil auf die Thiuramvulkanisation weitgehend aufheben. Dabei ergibt sich eine anfangs lineare Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten der Teilvorgänge mit steigendem Glykolzusatz. Oberhalb etwa 2% Glykolzusatz bleiben die Geschwindigkeitskonstanten auch bei Zusatz weiteren Glykols konstant, wobei ihre Absolutwerte immer noch etwas höher liegen als bei völlig Aerosil- und Glykolfreier Vulkanisation. *G. Kemme* (Hannover)

Murray, R. M. (Du Pont & Co., Wilmington, Del., USA). **Die Ozonresistenz von Neoprenvulkanisaten beeinflussende Faktoren.** (Rubber Chem. Technol. **32**, 1117–1133, 1959.)

In einer ausführlich beschriebenen Ozonkammer wurden Neoprenvulkanisate verschiedenen mechanischen Beanspruchungen unterzogen. Die Alterungsgeschwindigkeit ist in jedem Fall der Ozonkonzentration proportional. Als gutes Alterungsschutzmittel ohne nachteilige Nebenwirkungen erwies sich Nickeldibutyldithiocarbamidat. Andere, teils wirksamere Verbindungen haben dagegen in der Regel einen nachteiligen Einfluß auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit. – Während die Ozonresistenz von Neoprenvulkanisaten linear mit der Konzentration des Alterungsschutzmittels zunimmt, nimmt sie mit ansteigendem Füllstoffgehalt ab. Ein Zusatz von mehr als 10% Leinöl wirkt wie ein gutes Alterungsschutzmittel. Andere Weichmacher zeigen mit Ausnahme des Butyloleates keinen positiven Einfluß. – Die gute Ozonresistenz der Neoprenvulkanisate wird bei weitem übertroffen durch die Eigenschaften von Hypalon und Viton. Selbst vulkanisierte Mischungen von Hypalon mit Nepron (50/50) sind noch absolut ozonresistent, wenn eines der üblichen Alterungsschutzmittel eingemischt ist.

G. Kemme (Hannover)

Ossefort, Z. T. (Rock Island Arsenal Labor., Rock Island, Ill., USA). **Ozonresistenz von Elastomervulkanisaten.** (ASTM Spec. Techn. Publication **229**, 39–56, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 1088–1103, 1959.)

Die Elastomeren werden nach dem Grad ihrer Ozonresistenz eingeteilt. Die Gründe für ihr verschiedenartiges Verhalten sowie Möglichkeiten zur Verbesserung der Ozonresistenz werden diskutiert. Speziell für Elastomervulkanisate wird der Einfluß der Mischungszusammensetzung und der gebräuchlichen Alterungsschutzmittel untersucht. Es wird gezeigt, daß durch die richtige Wahl der Mischungskomponenten mit den üblichen Elastomeren sehr ozonresistente Vulkanisate erhalten werden. Von wesentlichem Einfluß ist auch das Mengenverhältnis der Mischungsbestandteile.

G. Kemme (Hannover)

Vacca, G. N. (Bell Telephone, Murray Hill., N. J., USA). **Vergleich künstlicher und natürlicher Testbedingungen für die Bestimmung der Ozon-Resistenz von Elastomeren.** (ASTM Spec. Techn. Publication **229**, 88–96, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 1080–1087, 1959.)

Rußgefüllte Vulkanisate aus Neopren oder Butylkautschuk, die von Natur recht ozonresistent sind, zeigen sowohl bei langzeitigen Außenversuchen als auch bei Laborversuchen mit beschleunigter Ozoneinwirkung ein übereinstimmendes Verhalten. Vulkanisate aus Naturkautschuk, Buna-S und Nitrilkautschuk lassen jedoch keine saubere Beziehung zwischen der Alterungsgeschwindigkeit in der Ozonkammer und derjenigen bei Einwirkung von Außenluft erkennen. Im letzteren Falle sind neben dem Ozongehalt der Luft noch verschiedene andere variable Faktoren von Einfluß. Von zwei Proben derselben Mischung überstand z. B. eine den Herbst, Winter und folgenden Sommer ohne Rißbildung, während die andere im Frühjahr nach wenigen Tagen rissig wurde. Durch neue, bessere Alterungsschutzmittel (Dioctyl-p-phenylendiamin!) läßt sich jedoch auch bei diesen Kautschukarten eine bessere Übereinstimmung zwischen Labor- und Außenversuchen erreichen. Grundsätzlich sind nach Ansicht des Verf. beschleunigte Prüfungen in der Ozonkammer solchen unter natürlichen Bedingungen vorzuziehen, da sie nicht nur weniger zeitraubend sind, sondern vor allem unter kontrollierten Bedingungen stattfinden und daher reproduzierbar sind. *G. Kemme* (Hannover)

Votinov, M. P. u. *E. V. Kuvshinskiĭ* (Polytechn. Inst., Leningrad, UdSSR). **Thermoelastische Erscheinungen bei Synthesekautschuk-Mischungen während adiabatischer Deformationen.** (Zhur. Tekh. Fiz. **27**, 2303–2306, 1957. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 1016–1019, 1959.)

Die Dehnungsarbeit und die damit verbundene Temperaturerhöhung wurde an gefüllten und ungefüllten Vulkanisaten von Buna (SKB) und Buna-S (SKS-30A) untersucht. Die Temperaturerhöhung der Probe ist eine lineare Funktion der Dehnungsarbeit. Lediglich bei gefüllten Vulkanisaten traten bei hohen Dehnungen Abweichungen von der Linearität auf. Die Wärmekapazitäten der verschiedenen Mischungen liegen zwischen 0,3 bei ungefüllten und 7,5 cal/cm³/Grad bei rußgefüllten Vulkanisaten. Die Dehnungsarbeit, die bei ungefüllten Vulkanisaten 0,4–0,6 cal/cm³ beträgt, steigt je nach Füllstoff ($CaCO_3$, SiO_2, Ruß) bei gefüllten Vulkanisaten auf 1,2 bzw. 1,8 bzw. 2 cal/cm³ an. Die Zerreißarbeit liegt unabhängig vom Füllstoff immer bei 6–7 cal/cm³.

G. Kemme (Hannover)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Cumberbirch, R. J. E. u. *J. E. Ford* (Brit. Cotton Ind. Res. Assoc., Shirley Inst., Manchester, Großbritannien). **Die Struktur hochfester Viskosefäden.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 132–T 135, 1960.)

Aus Färbungen von Faserquerschnitten wird der Schluß gezogen, daß entgegen einer weitverbreiteten entgegengesetzten Auffassung auch hochfeste Viskosekunstseidefasern eine Mantel-Kern-Struktur besitzen; der Mantel ist kompakt gebaut, während der Kern sehr viele Hohlräume aufweist. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Daruwalla, E. H., P. J. Kangle und *G. M. Nabar* (Dept. of Chem. Technol., Univ. of Bombay, Indien). **Säurehydrolyse chemisch behandelter Cellulosen.** (Textile Res. J. **30**, 469–471, 1960.)

Vorläufige Mitteilung über die Ergebnisse bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Oxycellulosen, die einerseits mittels Kaliummetaperjodat, andererseits mittels Kaliumbichromat/Oxalsäure erhalten worden waren. Mitverglichen wurden die mittels Borwasserstoff reduzierten Produkte. Es wird der Schluß gezogen, daß durch die Behandlung mit Kaliummetaperjodat die Cellulose hydrolysebeständiger werde, und zwar auf Grund acetalartiger Vernetzung, die bei der Oxydation eingetreten sei. Den nachträglich reduzierten Produkten kommt eine solche Beständigkeit nicht zu. Im Fall der Behandlung mit Kaliumbichromat/Oxalsäure tritt keine erhöhte Beständigkeit gegenüber hydrolytischem Abbau in Erscheinung, die reduzierten Produkte verhalten sich nicht anders als die nicht reduzierten, und die Kupferzahl nimmt – im Gegensatz zu den mit Perjodat behandelten Cellulosen – während der Hydrolyse erheblich zu. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Hamby, D. S., W. C. Stuckey, B. Gast (School of Textiles, North Carolina State Coll.), u. *R. J. Hader* (Institut of Statistics, North Carolina State Coll., Raleigh, N. C., USA). **Untersuchung der Streuung bestimmter Eigenschaften bei Baumwollkammgarn.** (Textile Res. J. **30**, 435–443, 1960.)

Untersucht wurden 61 Proben aus 32 verschiedenen Fabriken, teils erstklassigen, teils mittleren teils geringeren. Aus jeder Probe wurden zufallsmäßig 25 Spinnspulen ausgewählt. Auch innerhalb der einzelnen Spulen wurde die Streuung der Eigenschaften, nämlich Garnfeinheit (Titer), Strangfestigkeit und Zahl der Drehungen, geprüft. Die statistischen Ergebnisse werden als praktische Qualitätseinteilungen interpretiert.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Howitt, F. O. (Wool Industries Res. Assoc., Großbritannien). **Die Eigenschaften textiler Materialien. 9. Mitt.: Einwirkung von Chemikalien auf Textilfasern. II. Teil: Proteinfasern: (A) Wolle.** (J. Text. Inst. Proc. **51**, P 120–P 140, 1960.)

Nach Besprechung der aus der Aminosäuren-Zusammensetzung sich ergebenden Reaktionsmöglichkeiten werden die Einwirkungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, salpetriger Säure, Alkali, von Oxydantien, Reduktionsmitteln, Salzlösungen, organischen Lösungsmitteln, Halogenen, Sulfit, Dimethylsulfat, Methylchlorid, Methylbromid, Epichlorhydrin, Diazomethan, Essigsäureanhydrid, Glyoxal, Formaldehyd, Dinitrofluorbenzol, Mercuriacetat, Epoxyden, β-Propiolacton, Phenylendimaleinsäureimid, Benzochinon, Ninhydrin, Reducton und Anhydrocarboxyglycin auf Keratin behandelt. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Howitt, F. O. (Wool Industries Res. Assoc., Großbritannien). **Die Eigenschaften textiler Materialien. 10. Mitt.: Einwirkung von Chemikalien auf Textilfasern. II. Teil Proteinfasern: (B) Seidenfibroin.** (J. Text. Inst. Proc. **51**, P. 238–P 248, 1960.)

Es werden die Einwirkungen von anorganischen Säuren einschließlich Phosphorsäure, organischen Säuren, Alkalien, Oxydantien, Reduktionsmitteln, Salzlösungen, organischen Lösungsmitteln, Halogenen, Halogeniden, von Veresterungs- und Alkylierungsmitteln, Aldehyden, Dinitrofluorbenzol und Hexamethylendiazid auf Seidenfibroin besprochen.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Roy, S. C. (Indian Jute Assoc. Res. Inst., Calcutta, Indien). **Eine röntgenographische Studie an acetylierter Jute.** (Textile Res. J. **30**, 451–456, 1960.)

Die Röntgenogramme partiell acetylierter Jute sind ähnlich denen partiell acetylierter Ramie oder Baumwolle, jedoch fehlt der innere äquatoriale Reflex. Vollkommen acetylierte Jute entspricht in ihrem Röntgenogramm weitgehend dem Celluloseacetat I. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Watt, I. C. (C.S.I.R.O. Wool Res. Labors., Div. of Textile Physics, Ryde, N.S.W., Australien). **Kinetische Studien am System Wolle/Wasser. 1. Mitt.: Der Einfluß des Wassergehaltes.** (Textile Res. J. **30**, 443–450, 1960.)

Die Wasseraufnahme von Wolle in Abhängigkeit von der Wasserdampfspannung in der Umgebung gehorcht nur bei sehr niedrigen Anfangsgehalten und bis zu einer Wasseraufnahme von höchstens 2,5% dem *Fick*schen Diffusionsgesetz. In diesem Bereich wurden der (konzentrationsabhängige) Diffusionskoeffizient und die Aktivierungsenergie des Diffusionsvorganges bestimmt. Bei höheren Wasseraufnahmen tritt zum normalen Diffusionsvorgang noch ein zweiter Mechanismus hinzu. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Mochizuki, T. (Res. Lab., Kurashiki Rayon Co., Ltd., Kurashiki-shi, Okayama, Japan). **Röntgenstrahlen-Kleinwinkelstreuung von jodadsorbierter Polyvinylalkohol-Faser.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 1369–1370, 1959.)

Eine Polyvinylalkohol-Faser wurde hergestellt, die eine sehr starke und deutliche Langperioden-Röntgenstrahleninterferenz in Richtung der Faserachse zeigte. Die Faser wurde in eine wäßrige Jod-Jodkalium-Lösung eingetaucht und vor Einfluß des adsorbierten Jods auf die Kleinwinkel-Interferenz der Polyvinylalkoholfaser untersucht. Dabei fand man, daß die Intensität der Röntgenstrahlen-Interferenz abnahm, und die Intensitätsspitze nach einem größeren Streuwinkel mit zunehmendem Gehalt an adsorbiertem Jod verschoben wurde. War die Polyvinylalkoholfaser mit Wasser benetzt, so ergab sich jedoch ein Intensitätsanstieg der Röntgenstrahleninterferenz und die Intensitätsspitze wurde nach einem kleinen Streuwinkel verschoben. Diese Erscheinungen sind wahrscheinlich durch die Änderung der Differenz der Elektronendichte zwischen den kristallinen und den amorphen Teilen des Polyvinylalkohols bedingt. Ebenfalls wurde die Kleinwinkelstreuung von mit wäßriger $AuCl_3$-Lösung behandelter Polyvinylalkoholfaser bestimmt und mit den obigen Resultaten verglichen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts

Eine Thermodynamik für Chemiker und Chemie-Ingenieure

Von Prof. Dr. **K. Denbigh** (Edinburgh und Cambridge)

Autorisierte Übersetzung von Dr. **K. J. Oel** (Göttingen) · Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. **W. Jost** (Göttingen) · XVIII, 474 Seiten mit 47 Abb. u. 15 Tab. 1959. Ganzleinen DM 50,—

Aus dem Inhalt:

I. Die Grundlagen der Thermodynamik

1. Erster und zweiter Hauptsatz – 2. Hilfsfunktionen und Gleichgewichtsbedingungen

II. Reaktions- und Phasengleichgewichte

3. Thermodynamik der Gase – 4. Reaktionsgleichgewicht bei Gasen – 5. Die Phasenregel – 6. Phasengleichgewichte im Einkomponenten-System – 7. Allgemeine Eigenschaften der Lösungen und die Gleichung von Gibbs-Duhem – 8. Ideale Lösungen – 9. Nicht-ideale Lösungen – 10. Reaktionsgleichgewichte in Lösungen. Elektrolyte

III. Thermodynamik und Molekularstruktur der Materie

11. Die statistische Bedeutung von Entropie und freier Energie – 12. Die Zustandssumme für ein ideales Gas – 13. Ideale Kristalle und der dritte Hauptsatz – 14. Reguläre Lösungen und Adsorption – 15. Beziehungen zwischen chemischem Gleichgewicht und chemischer Kinetik.

Anhang: Lösung der Übungsaufgaben – Namen- und Sachregister

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par

W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans

Herausgegeben von der Königlich-Niederländischen Chemischen Gesellschaft

Das „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas" nimmt zum Abdruck im allgemeinen nur Mitteilungen von Mitgliedern der Königlich-Niederländischen Chemischen Gesellschaft, die gleichzeitig Bezieher des Recueils sind, an. Um Mitglied dieser Gesellschaft zu werden, wende man sich an das Sekretariat: Lange Voorhout 5, den Haag.

Das Recueil enthält in deutscher, englischer oder französischer Sprache verfaßte Arbeiten und erscheint möglichst monatlich, außer im August und September, in Heften von wechselndem Umfang. Bezugsmöglichkeiten: bei D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij, Postfach 507, Hilversum (Niederlande), und bei allen Buchhandlungen der Niederlande und des Auslandes. Der Bezugspreis beträgt 50.— Gulden für die Niederlande und 52.50 Gulden für das Ausland. Der Verfasser erhält 75 Sonderabdrucke seiner Arbeit kostenlos.

Bureau der Redaktion: Lange Voorhout 5, den Haag

FILED IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad, Kandelstr. 4.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weitergeliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany